

Nachhaltige, Cobalt-katalysierte Synthesen von Urethanen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Andreas Jacob

aus Marburg

Marburg/Lahn 2010

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

Als Dissertation am angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Sundermeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Bröring

Tag der mündlichen Prüfung: 12.04.2010

Felix, qui potuit rerum cognoscere causas.

Glücklich ist der, der den Dingen auf den Grund gehen konnte.

Vergil

Für meine Eltern und Großeltern

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2006 bis März 2010 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in den Räumlichkeiten und unter Aufsicht von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer angefertigt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für das spannende und fordernde Thema dieser Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft und seinen Ideenreichtum.

Herrn Prof. Dr. Martin Bröring danke ich für das Übernehmen des Zweitgutachtens. Herrn Prof. Dr. Paultheo von Zezschwitz und Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert danke ich dafür, dass sie sich als Prüfer zur Verfügung gestellt haben.

Ein Dank gebührt auch allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Sundermeyer. Während dieser vier Jahre herrschte immer ein gutes und freundschaftliches Arbeitsklima, was die Arbeit sehr erleichterte.

Im Besonderen möchte ich bei meinem allerersten Laborkollegen Ralf Kaesmarker aus 4302 bedanken. Im Laufe der Jahre hat sich eine wunderbare Freundschaft entwickelt (wir haben mittlerweile einen neuen Kühlschrank bekommen). Dies gilt auch für Udo Garrelts, mit dem ich zahlreiche sinnvolle wie auch -freie Diskussionen bei verschiedenen Tageszeiten führen durfte. Bei Marcus Harrer bedanke ich mich für die tolle Zeit im sowie auch außerhalb des Labors.

Bei Michael Elfferding möchte ich mich für das schöne Bild an meinem Abzug und das Lösen meiner Kristallstrukturen bedanken, die ihn wegen Fehlordnungen oder Verzwillingungen in den Wahnsinn getrieben haben.

Irene Barth danke ich für die Versorgung mit diversen Arbeitsgeräten. Ohne dich würde der Laden nur halb so gut laufen.

Dr. Mathias Nowotny möchte ich für die CV-Messungen danken und für das Vertiefungsprojekt im fünften Semester, ohne das ich nie in der Anorganik gelandet wäre.

Dr. Fuming Mei danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit. Er zeigte mir schon während meiner Diplomarbeit, dass die Katalyse ein interessantes Forschungsgebiet ist.

Dr. Stefan Klein und Dr. Stefan Wershofen danke ich für die gute Zusammenarbeit und die zahlreichen Ideen im Rahmen unserer Kooperation.

Allen Vertiefern sei für ihren Einsatz und die geleisteten Beiträge zu dieser Arbeit gedankt. Im Besonderen gilt das für Fabian Fischer, Marcus Harrer, Femke Kraas, Katharina Kramer, Andreas Kolb, Kathrin Lange, Hans-Peter Keller, Veronika Pape, Christian Speyerer und Anna Teitz.

Explizit möchte ich mich bei Michael Elfferding und Marcus Harrer für die guten Dienste bei der Korrektur dieses Manuskriptes bedanken.

Ein großer Dank gebührt den Mitarbeitern der Röntgenstrukturanalyse, Frau Geiseler und Herrn Dr. Harms, für die Hilfe bei allen kristallographischen Problemen und die gute Betreuung der Diffraktometer.

Dank gebührt auch den Mitarbeitern der NMR-Abteilung, vor allem Herrn Pützer für die Hilfe bei NMR-Messungen.

Ferner möchte ich mich bei den Mitarbeitern der massenspektrometrischen Abteilung, der IR-Abteilung und der Elementaranalytik für die zahlreich durchgeführten Analysen bedanken. Ebenso gilt mein Dank den Mitarbeitern der Chemikalien- und Glasausgabe sowie der glas- und feinmechanischen Werkstätten für die Versorgung mit allem, was ein Doktorand zum Arbeiten braucht.

Mein Dank gilt auch meinen Freunden und Studienkollegen, die mich durch alle Höhen und Tiefen des Studiums und der Doktorarbeit begleitet haben.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich immer unterstützt hat. Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglicht haben und mir immer mit aufmunternden Worten zur Seite standen.

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

▪ Publikationen

- F. Mei, A. Jacob, J. Sundermeyer, „Cobalt Catalysts for the Redox carbonylation of Nitrobenzene and Aniline in Methanol to Methyl *N*-phenylcarbamate.“ *Adv. Synth.Catal.*, wurde angenommen.

▪ Patente

- A. Jacob, S. Wershofen, S. Klein, J. Sundermeyer, F. Mei, „Process for the production of urethanes.“ Internationales Patent **2009**, 49 Seiten, WO 2009095164 A1.
- S. Wershofen, S. Klein, A. Jacob, J. Sundermeyer, F. Mei, „ Process for the production of urethanes.“ Deutsches Patent **2009**, 28 Seiten DE 102008006881 A1.
- A. Jacob, F. Gärtner, S. Wehrshofen, J. Sundermeyer, „Verfahren zur Herstellung von Urethanen.“ Patententwurf eingereicht.

▪ Vorträge

- A. Jacob: „Katalytische Carbonylierung von Amino- und Nitroaromaten zu Urethanen — Green Chemistry Konzepte in der Basis-Chemie einer bedeutenden Polymerklasse, Vortrag im Doktorrandenseminar in Marburg.

▪ Posterbeiträge

- A. Jacob, F. Mei, J. Sundermeyer „A Novel Catalyst System For Tandem Redox Carbonylation of Nitrobenzene and Aniline in Methanol to Methyl *N*-Phenylcarbamate, Arbeitsgemeinschaft Nachhaltige Chemie der GDCh, Aachen, 23.04.2008 - 25.04.2008.
- M. Harrer, A. Jacob, F. Mei, J. Sundermeyer, „Oxidative Carbonylation of Aniline to Methyl-*N*-phenylcarbamate. Performance and Mechanism of Highly Efficient Cobalt Catalysts“, Jahrestagung deutscher Katalytiker 2006, Oldenburg, 10.03.2010 - 12.03.2010.

Verwendete Abkürzungen

AN	Anilin
Äq	Äquivalent
Bipy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl
CHN	Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoff-Elementaranalyse
Cokat.	Cokatalysator
DMC	Dimethylcarbonat
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPC	Diphenylcarbonat
DPU	<i>N,N'</i> -Diphenylharnstoff
GC	Gaschromatographie
EI	Elektronenstoßionisation
FID	Flammenionisationsdetektor
IR	Infrarot
Kat.	Katalysator
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
MPC	Methyl- <i>N</i> -phenylcarbammat
NB	Nitrobenzol
NMI	<i>N</i> -Methylimidazol
NMR	Kernresonanzspektroskopie
FID	Flammenionisationsdetektor
p. a.	pro analysi
<i>p</i> -TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
Phen	1,10-Phenanthrolin
py	Pyridin
RT	Raumtemperatur
Terpy	2,2':6,2''-Terpyridin
THF	Tetrahydrofuran
TOF	turnover frequency
TON	turnover number

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Kohlenmonoxid als C ₁ -Baustein	1
1.1.1	Technisch relevante Carbonylierungsreaktionen	1
1.1.2	Gewinnung von Isocyanaten und Carbamaten über die reduktive Carbonylierung von Nitroverbindungen	2
1.1.3	Gewinnung von Isocyanaten und Carbamaten über die reduktive Carbonylierung von Nitroverbindungen mittels 3d-Metallen	7
1.1.4	Gewinnung von Carbamaten und Harnstoffen über die Redoxcarbonylierung von Nitroverbindungen und Anilinen	8
1.1.5	Gewinnung von Carbamaten und Harnstoffen über die oxidative Carbonylierung von Aminen	10
1.2	Technisch wichtige Isocyanate und Vernetzer für die Synthese von Polyurethanen	15
1.3	Kohlendioxid als C ₁ -Baustein	18
1.4	Der Salen-Ligand	19
1.5	Charakteristische Reaktionen von [Co ^{II} (Salen)] und Komplexen mit verwandter Struktur	26
1.6	Cobaltkomplexe als „Oxygen-Carrier“	30
1.6.1	Aktivierung von Sauerstoff unter Verwendung von Cobaltkomplexen	30
1.7	Verwandte N ₂ O ₂ ²⁻ -Liganden und deren Cobalt(II)-Komplexe	37
1.7.1	2,9-Bis-(2-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (H ₂ Bpphen)	37
1.7.2	6,6'-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin (H ₂ Bpbipy)	39
1.7.3	Die Cobaltkomplexe der Liganden H ₂ Bpphen und H ₂ Bpbipy	40
1.8	Literaturverzeichnis für Kapitel 1	41
2	Aufgabenstellung	48
3	Die Ergebnisse der Redoxcarbonylierung von Anilin und Nitrobenzol	50
3.1	Allgemeine Bemerkungen zu den Katalysestudien	50
3.2	Die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol	51
3.3	Optimierung der Reaktionsparameter der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol	52

3.3.1	Der Einfluss von Anilin auf die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol.....	52
3.3.2	Der Einfluss des sauren Cokatalysators auf die Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol.....	60
3.3.3	Der Einfluss von Wasser auf die Redoxcarbonylierung	70
3.3.4	Additive und Promotoren	72
3.3.5	Zeitverlauf der Redoxcarbonylierung.....	74
3.3.6	Temperaturverlauf der Redoxcarbonylierung	76
3.3.7	Druckverlauf der Redoxcarbonylierung	77
3.3.8	Der Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Redoxcarbonylierung.....	79
3.3.9	Schiff-Basenkomplexe mit anderen Metallen als Katalysatoren in der Redoxcarbonylierung	81
3.3.10	Zusammenfassung in Bezug auf die optimalen Reaktionsparameter	85
3.4	Die Ergebnisse der Redoxcarbonylierung	86
3.4.1	Cobaltkomplexe mit zweizähnigen Chelatliganden als Katalysatoren	86
3.4.2	Cobaltkomplexe mit tridentaten $N_1O_2^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren	89
3.4.3	Cobaltkomplexe mit tetradentaten N_4^{2-} -Liganden als Katalysatoren.....	90
3.4.4	Cobaltkomplexe mit tetradentaten $N_2O_2^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren.....	94
3.4.5	Cobaltkomplexe mit unterschiedlich verknüpften Bis(8-hydroxyquinolin)-Liganden als Katalysatoren.....	97
3.4.6	Einfluss der sterischen Konformation der Cobaltkomplexe	100
3.4.7	Einfluss des Diaminobrückenfunktion der Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren	102
3.4.8	Einfluss des α -Substituenten R^1 der Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren	105
3.4.9	Einfluss durch Substitution an der Salicylaldehydeinheit des Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren	108
3.5	Variation der Substrate in der Redoxcarbonylierung	112
3.5.1	Verschiedene Alkohole als Substrat.....	112
3.5.2	2,4-Diaminotoluol als Amins substrat	114
3.6	Diskussion der beobachteten Nebenprodukte der Redoxcarbonylierung bzw. der oxidativen Carbonylierung	115
3.7	Untersuchungen zu dem Reaktionsmechanismus.....	118
3.7.1	Aktivierung von Nitrobenzol	118

3.7.2	Klärung der am Reaktionsmechanismus beteiligten Oxidationsstufen	
	der Cobaltverbindungen	123
3.7.3	Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus der Redoxcarbonylierung	128
3.8	Zusammenfassung der Ergebnisse	131
4	<u>Die Ergebnisse der oxidativen Carbonylierung</u>	135
4.1	Kenntnisstand vor Aufnahme der Arbeiten	135
4.2	Optimierung der Reaktionsparameter	135
4.2.1	Variation des Metalles in den Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin	135
4.2.2	Variation der Katalysatorkonzentration	139
4.2.3	Einfluss von Additiven und Promotoren auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren	142
4.2.4	Einfluss von Wasser auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren	144
4.2.5	Das Zeitverlauf der oxidativen Carbonylierung von Anilin	145
4.2.6	Druckverlauf der oxidativen Carbonylierung von Anilin	146
4.2.7	Temperaturverlauf der oxidativen Carbonylierung von Anilin	148
4.2.8	Zusammenfassung mit Angabe der optimalen Reaktionsparameter	149
4.3	Optimierung des Katalysatorsystems in der oxidativen Carbonylierung von Anilin	150
4.3.1	Binäre Cobaltsalze bzw. Cobaltkomplexe mit zweizähnigen Chelatliganden als Katalysatoren	150
4.3.2	Cobaltkomplexe mit zweizähnigen, monoanionischen Chelatliganden als Katalysatoren	154
4.3.3	Cobaltkomplexe mit tetradentaten N_4^{2-} -Liganden als Katalysatoren	156
4.3.4	Cobaltkomplexe mit tetradentaten $N_3O_1^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren	159
4.3.5	Cobaltkomplexe mit tetradentaten $N_2O_2^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren	160
4.3.6	Cobaltkomplexe mit unterschiedlich verknüpften Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden als Katalysatoren	162
4.3.7	Einfluss der sterischen Konformation am Zentralatom auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren	165
4.3.8	Einfluss der Diaminobrückenfunktion der Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren	168

4.3.9	Einfluss des α -Substituenten R1 der Liganden auf die Aktivität	171
4.3.10	Einfluss der Substituenten an der Salicylaldehydeinheit des Liganden auf	174
4.3.11	Cobaltkomplexe mit tridentaten, dianionischen Liganden als	181
4.3.12	Einfluss durch die Substitution des Sap-Liganden auf die Aktivität	189
4.4	Umsatz-Selektivitäts-Plot	191
4.5	Variation der Substrate in der oxidativen Carbonylierung	192
4.5.1	Verschiedene Alkohole als Lösungsmittel.....	192
4.5.2	Aliphatische Amine als Substrat.....	194
4.5.3	Aromatische Diamine als Substrate	197
4.6	Diskussion des Reaktionsmechanismus der oxidativen Carbonylierung von	200
4.7	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	204
4.8	Literaturverzeichnis für Kapitel 3 und 4.....	207
5	Ligand- und Komplexsynthesen.....	213
5.1	Synthese der literaturbekannten Liganden und deren Cobaltkomplexe.....	213
5.1.1	Synthese von vierzähligen Schiff-Basenliganden und deren	213
5.1.2	Synthese von anderen vierzähligen N2O2-Chelatliganden und deren.....	233
5.2	Synthese von literaturunbekannten Liganden bzw. Komplexen	258
5.2.1	Synthese vierzähliger Schiff-Basenliganden	258
5.2.2	Synthese der verbrückten Bis-(8-hydroxychinolin)-Liganden.....	292
5.2.3	Die Cobalt-Komplexe auf Basis von Bis-(8-hydroxychinolin)-Liganden	303
5.2.4	Zusammenfassung.....	342
6	Zusammenfassung.....	344
7	Experimenteller Teil.....	353
7.1	Allgemeine Arbeitstechniken	353
7.2	Chemikalien.....	353

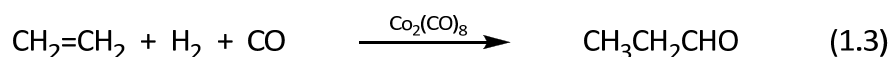
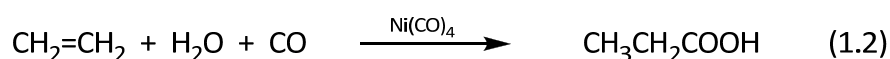
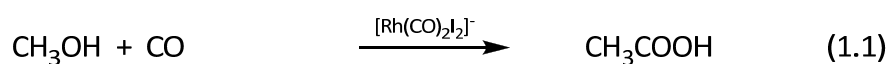
7.3	Analytik.....	354
7.4	Synthesevorschriften.....	364
7.5	Literaturverzeichnis für Kapitel 5 und 6.....	471
<u>8</u>	<u>Kristallographischer Anhang.....</u>	<u>479</u>
<u>9</u>	<u>Verbindungsverzeichnis.....</u>	<u>513</u>

1 EINLEITUNG

1.1 Kohlenmonoxid als C₁-Baustein

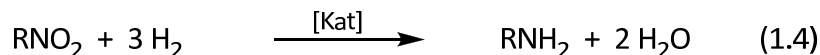
1.1.1 Technisch relevante Carbonylierungsreaktionen

Heutzutage werden in der chemischen Industrie etliche Prozesse, die auf der Carbonylierung von organischen Substraten beruhen, im Tonnenmaßstab durchgeführt. Kohlenmonoxid dient in diesen Synthesen als C₁-Baustein und wird in das Produkt eingebaut.^[1]



Zu den wichtigsten Carbonylierungsreaktionen gehören der Monsanto-Essigsäure-Prozess® (1.1), der BASF-Propionsäure-Prozess® (1.2) oder die Hydroformylierung von Ethen mit Synthesegas (1.3).^[2] Auch andere interessante Produkte wie Isocyanate und Carbamate können direkt aus Kohlenmonoxid und einer Amin- bzw. Nitrokomponente hergestellt werden. Isocyanate und Carbamate sind wichtige Substanzklassen, deren Anwendungsmöglichkeiten vielfältig ausfallen. So werden Mono- und Diisocyanate für die Gewinnung von Polyurethanen, synthetischem Leder, Klebstoffen, Lacken und Beschichtungsmaterialien benötigt. Die Carbamate fallen als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Düngern oder Pestiziden an oder sind sogar die Endprodukte.^[1] Jedoch haben sich bisher die katalytischen Carbonylierungsreaktionen bei der Darstellung von Isocyanaten nicht gegenüber dem klassischen Verfahren durchsetzen können (siehe Gleichung 1.4 und 1.5).^[3]

1. EINLEITUNG



Daher besteht die bisherige Verfahrensweise um Isocyanate darzustellen, in der Hydrierung der Nitrokomponente, wobei das entsprechende Amin generiert wird. Dieses wird in einem zweiten Schritt mit Phosgen zum Isocyanat umgesetzt (Gleichung 1.4 und 1.5).^[4] Hierbei fallen große Mengen Chlorwasserstoff als Nebenprodukt an, die entsorgt oder in gekoppelten Verfahren relativ aufwändig weiter verwendet werden müssen.^[5] Phosgen wird wiederum durch Reaktion von Kohlenmonoxid mit Chlor erzeugt, was es zu einem energiereichen Reaktanden macht, der darüber hinaus hochgiftig und korrosiv ist.^[6, 7]

Auf lange Sicht erscheint es daher ökologisch und ökonomisch attraktiv, alternative Verfahren zur Darstellung von Carbamaten und Isocyanaten zu erforschen, die auf die Verwendung von Phosgen verzichten. Gerade die katalytischen Carbonylierungen von Aminen oder Nitroverbindungen bieten viel versprechende Ansätze.

1.1.2 Gewinnung von Isocyanaten und Carbamaten über die reduktive Carbonylierung von Nitroverbindungen

Eine Alternative zu der etablierten Phosgenierungsroute ist die reduktive Carbonylierung von Nitroverbindungen. Diese eignet sich zur Gewinnung von Carbamaten und Isocyanaten. Besonders vorteilhaft ist die Tatsache, dass die Kohlensäurederivate in einem Reaktionsschritt synthetisiert werden können (Gleichungen 1.6 und 1.7).



1. EINLEITUNG

Des Weiteren wird kein Chlorwasserstoff gebildet, wie das bei dem Einsatz von Phosgen der Fall ist. Wegen des zunehmenden HCl-Anteils im Reaktionsmedium wird dieses zunehmend aggressiver, was zur Korrosion des Reaktors beiträgt.^[8]

Gängige Katalysatoren der reduktiven Carbonylierung von Nitroaromaten basieren auf Salzen von Edelmetallen oder deren Komplexen. Die Reaktionsbedingungen sind von dem jeweiligen Katalysatorsystem abhängig und können daher stark variieren. Dementsprechend sind die exemplarischen Einträge in Tabelle 1.1 nach absteigender Aktivität (TOF) geordnet.

Tabelle 1.1: Exemplarische Übersicht über gängige Katalysatoren der reduktiven Carbonylierung von ringsubstituierten Nitroaromaten zu den entsprechenden Arylisocyanaten.

Katalysator	t [min]	T [°C]	p [bar]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	TOF [h ⁻¹]
PdCl ₂ / 20 (PyH ⁺) ₂ [Fe ₂ Cl ₈ (Py) ₂] ^[9]	240	250	17	83 ^a	84	175
PdCl ₂ ^[10]	600	225	100	100 ^b	15	150
PdCl ₂ / V ₂ O ₅ - 4 Py ^[11]	120	200	100	100 ^b	92	122
Pd/BaSO ₄ / 20 (PyH ⁺) ₃ Fe ₂ Cl ₉ ^[9]	240	235	24	48 ^a	97	117
(NBu ₄)[PdCl ₃ (CO)] / VCl ₃ x THF ^[12]	30	120	1	98 ^c	96	28
[(PPh ₃) ₂ Rh(CO)H] / MoCl ₃ ^[13]	60	25	80	100 ^c	100	10

Anstelle von Nitrobenzol wurde benutzt: a = *p*-Nitrotoluol; b = *p*-Chlornitrobenzol; c = 2,4,6-Nitromesitylen.

Heterogene Katalysatoren wie Rh/C^[14] oder Pd/C^[15] (nicht in Tabelle 1.1 aufgeführt) sind nur mäßige Katalysatoren in der reduktiven Carbonylierung von Nitroaromaten. Auch binäre Edelmetallhalogenide wie PdCl₂ stellen ohne Promotoren keine selektiven Katalysatoren dar.^[10] Dagegen steigert die Anwesenheit einer (redoxaktiven) Lewis-Säure (Fe₃Cl₉, Fe₂Cl₈Py₂,^[9] VCl₃,^[12] MoO₃,^[16] V₂O₅^[11]) nicht nur die Produktselektivität, sondern auch die Reaktionsrate. Beispielsweise lässt sich mit dem von *Tietz et al.* veröffentlichten Palladium-Katalysatorsystem (NBu₄)[PdCl₃(CO)] / VCl₃ x THF unter recht milden Bedingungen (120 °C, 1 bar) schon nach einer halben Stunde das Nitroderivat selektiv in das korrespondierende Isocyanat überführen.^[12] Auch scheint der Zusatz von Pyridin als Ligand in einigen Fällen förderlich zu sein.^[9, 12, 17] Ferner werden Carbonylcluster als Katalysatoren beansprucht.^[18, 19] Insgesamt zählen aber die Clusterverbindungen [Ru₃(CO)₁₂] oder

1. EINLEITUNG

$[\text{HRu}_2(\text{CO})_{12}]^-$ laut *Paul* nicht zu den aktivsten Katalysatoren, die Isocyanate erzeugen können.^[8]

Seltener wird in der Literatur von der förderlichen Wirkung saurer Promotoren (wie 2,4,6-Trimethylbenzoesäure) in der Darstellung von Isocyanaten berichtet.^[20] Die Kombination aus Palladium mit zweizähligen Chelatliganden und einer schwach koordinierenden Protonensäure ergibt weitaus aktivere Katalysatorsysteme, wenn anstelle der Isocyanate Carbamate erwünscht sind.^[20, 21]

Die neuesten Erkenntnisse über das hier diskutierte Katalysatorsystem $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})] / p\text{-TsOH}$ haben ergeben, dass auch Phenylisocyanat gebildet werden kann.^[22] Es liegen jedoch noch nicht genügend Daten für eine quantitative Aussage vor.

Die Beispiele in Tabelle 1.1 zeigen das mögliche Potential der reduktiven Carbonylierung, was wahrscheinlich bei weitem noch nicht ausgeschöpft ist. Besonders die nachhaltig verfügbaren 3d-Metalle wie Cobalt bieten preisliche Vorteile gegenüber den herkömmlichen Edelmetallkatalysatoren und machen eine mögliche industrielle Anwendung attraktiver.

Jedoch treten bei der Gewinnung von Isocyanaten auch Probleme auf. Die Wiedergewinnung des Katalysators bereitet oft große Schwierigkeiten, so dass die Kosten des Verfahrens bei Verwendung von teuren Edelmetallkatalysatoren besonders hoch sind.^[23] Im Falle der Anwendung von Palladiumkatalysatoren kann das Metall als amorpher, katalytisch inaktiver, schwarzer Feststoff anfallen, der dem Katalysezyklus nicht mehr zur Verfügung steht.^[24, 25]

Zudem neigt das Isocyanat zur Oligomerisierung und Polymerbildung. Hohe Temperaturen ($> 200\text{ }^\circ\text{C}$)^[26, 27] oder Lewis-Säuren^[28, 29] fördern im Besonderen diese Nebenreaktion (Gleichung 1.8).

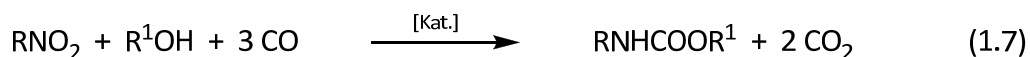


Außerdem muss unter Ausschluss von Wasser gearbeitet werden, da sonst das Isocyanat mit dem schwachen Nukleophil (Wasser) reagiert. Intermediär wird die Carbaminsäure generiert, die jedoch instabil ist und das korrespondierende Amin bzw. Kohlendioxid freisetzt (Gleichung 1.9).^[30]



1. EINLEITUNG

Diese Problematik kann teilweise umgangen werden, indem in nukleophilen Lösungsmitteln (Alkohole) gearbeitet wird, die das Isocyanat schneller abfangen als es mit Wasser abreagieren oder Polymere bilden kann. Anstelle der Isocyanate werden hierbei Carbamate erhalten (Gleichung 1.7).



Die katalytische Bildung von Carbamaten muss jedoch nicht zwangsläufig über das freie Isocyanat ablaufen. Aus der intermediär gebildeten Carbamoylspezies kann mit Methanol das Carbamat erzeugt werden, ohne dass vorher Isocyanat reaktiv eliminiert wird.^[31] Alternativ können auch Harnstoffe als Zwischenprodukt gebildet werden, falls Amine im Reaktionsmedium zugegen sind.^[8]

Die Carbamate können als maskierte Isocyanate betrachtet werden, die sich durch thermisches Cracken in das Isocyanat überführen lassen.^[32, 33]



Tabelle 1.2 zeigt eine kleine Übersicht der literaturbekannten Katalysatorsysteme. Auch hier sind die Ergebnisse nach fallenden TOF-Werten geordnet. Das eigene Katalysatorsystem ist zum Vergleich im letzten Eintrag zu finden.

Grundsätzlich ähneln sich die Katalysatoren, mit denen sich Carbamate und Isocyanate herstellen lassen. So werden die Katalysatoren, die Carbamate erzeugen, auch auf anorganischen Materialien (z. B. Ton^[39], Zeolith^[36], Montmorillonit^[40]) immobilisiert oder es wird eine Kombination aus Metallsalz, Ligand und redoxaktiver Lewis-Säure verwendet.^[17, 38, 40]

1. EINLEITUNG

Tabelle 1.2: Exemplarische Übersicht gängiger Katalysatoren der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol zu Methyl-*N*-phenylcarbammat.

Katalysator	t [min]	T [°C]	p [bar]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	TOF [h ⁻¹]
3 [Pd(OAc) ₂] / 3 Phen, 8 TFA ^[34]	30	180	120	100	90	972
3 [Pd(OAc) ₂] / 7 Phen, 4 TMBA ^[34]	10	135	60	100	95	663
K[Ru(Salophen)Cl ₂] ^[35]	420	160	15	-	-	82
[RhPy ₃ Cl ₃] / Al ₂ O ₃ , 19 FeCl ₃ ^[36]	300	165	100	99	98	80
PdCl ₂ / 0.5 H ₃ PMo ₁₂ O ₄₆ ^[21]	180	150	40	84	97	27
Ru ₄ (CO) ₁₂ / 7 NEt ₄ Cl ^[37]	300	170	60	100	93	6
[Pd(Phen)(OAc) ₂] / 4 CuCl ₂ ^[38]	600	200	30	45	100	5
[Co(Salophen)] / <i>p</i> -TsOH	420	170	50	48	88	3

Phen = 1,10-Phenanthrolin; Py = Pyridin; *p*-TsOH = *para*-Toluolsulfonsäure; TFA = Trifluoressigsäure; TMBA = 2,3,5,6-Tetramethylbenzoesäure. Die TOF-Werte beziehen sich auf die Werte, welche in der Zeitspalte angegeben sind.

Am häufigsten wurde das System Pd/Phen/H⁺ untersucht.^[41-45] Diese Tatsache ist auch nicht verwunderlich, weil nach Tabelle 1.2 diese Katalysatorsysteme zu den effektivsten gehören, mit denen Carbamate gewonnen werden können. Metz *et al.*^[34] publizierten beispielsweise ein Palladium basiertes System ([Pd(OAc)₂]₃/ 3 Phen/ 8 TFA), dass innerhalb von 30 Minuten das eingesetzte Nitrobenzol vollständig und hochselektiv zu Methyl-*N*-phenylcarbammat umsetzt (siehe TOF-Wert = 972 h⁻¹). Des Weiteren wird immer wieder in den Publikationen auf den positiven Effekt von Brønsted-Säuren hingewiesen,^[41, 43, 46, 47] der sich auch für die später präsentierten Cobaltkatalysatoren beobachten lässt.

1.1.3 Gewinnung von Isocyanaten und Carbamaten über die reduktive Carbonylierung von Nitroverbindungen mittels 3d-Metallen

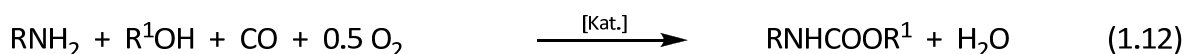
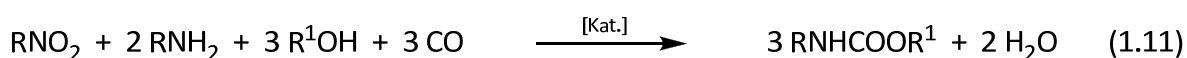
Es sind bis heute nur wenige Beispiele für reduktive Carbonylierungen von Nitroaromaten in der Literatur publiziert worden, die durch 3d-Metalle vermittelt werden. Allerdings weisen diese im Vergleich zu den Edelmetallkatalysatoren extrem niedrige Aktivitäten auf. Zu nennen ist ein System, bestehend aus $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ und NaOMe .^[48] Die Carbonylierung wird in trockenem THF unter einer Synthesegas-Atmosphäre (CO / H_2 , 1 bar) über Nacht durchgeführt. Abhängig vom Substrat – es wurden *para*-substituierte Nitroaromaten eingesetzt – konnten Umsätze von 48-94 % und Carbamatselektivitäten von 35-62 % beobachtet werden. Der Umsatz von Nitrobenzol betrug 52 %, wovon 61 % des umgesetzten Nitrobenzols in Methyl-*N*-phenylcarbamt umgewandelt wurden. Als Nebenprodukte wurden u. a. Anilin, *N,N'*-Diphenylharnstoff, Formanilid und Azoxybenzol gefunden.

Cenini et al.^[37] benutzten die Carbonylkomplexe $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ als Katalysatoren in der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol. Es wurde keine Angabe zu Umsätzen, Selektivitäten oder Ausbeuten gemacht. Allein der Vermerk, dass diese Verbindungen im Vergleich zu den analogen Rutheniumverbindungen kaum katalytische Aktivität aufweisen, war in dieser Publikation zu finden.

Ähnliche Resultate wie bei Verwendung von Eisenkatalysatoren sind bei der Anwendung von Cupfersalzen zu verzeichnen.^[49] Nach vier Stunden Reaktionszeit werden mit dem Katalysatorsystem $\text{CuCl}_2 / 0.2 \text{ Py}$ 76 % Nitrobenzol umgesetzt. Die Selektivität bezüglich des Ethyl-*N*-phenylcarbamates betrug immerhin 90 %, jedoch werden dafür 10 Mol% Katalysator benötigt. Aus Kostengründen sind die billigeren 3d-Metallkatalysatoren den Palladiumverbindungen vorzuziehen, jedoch wird bei weitem nicht deren Aktivität erreicht. Diese Lücke könnten die in dieser Arbeit vorgestellten Cobaltkatalysatoren schließen.

1.1.4 Gewinnung von Carbamaten und Harnstoffen über die Redoxcarbonylierung von Nitroverbindungen und Anilinen

Die Redoxcarbonylierung (Gleichung 1.11) ist aufgrund der eingesetzten Edukte und der erhaltenen Produkte zwischen der reduktiven (Gleichung 1.7) und oxidativen Carbonylierung (Gleichung 1.12) anzusiedeln.



Die klassische reduktive Carbonylierung zeichnet sich durch das Nebenprodukt CO_2 aus. Kohlenmonoxid dient bei dieser Art von Reaktionsführung als C_1 -Synthon sowie als Reduktionsmittel. Bei Zusatz von katalytischen Mengen Amin, etwa 10 Mol%, zu der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol wird aber dennoch die Stöchiometrie aus Gleichung 1.7 befolgt.

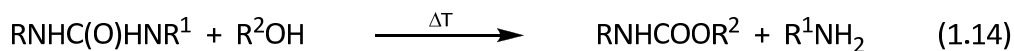
Bei der oxidativen Carbonylierung von Aminen wird Sauerstoff als Oxidationsmittel benötigt. Daher wird nach Gleichung 1.12 Wasser und nicht Kohlenmonoxid als Nebenprodukt erhalten. Das Kohlenmonoxid dient wie bei der oxidativen Carbonylierung nur noch als C_1 -Baustein.

Die Redoxcarbonylierung weist eindeutig Merkmale von beiden Katalysen auf. Die Aufgabe des Reduktionsmittels wird im Falle der Redoxcarbonylierung der Aminkomponente zugeschrieben, was mit der Bildung von Wasser verknüpft ist. Die Funktion des Oxidationsmittels wird nun der Nitrokomponente zugeschrieben. (Gleichung 1.11). Folglich kann die Redoxcarbonylierung auch als eine spezielle Variante der oxidativen Carbonylierung ansehen werden, wobei ArNO_2 und nicht O_2 als Oxidationsmittel dient.

Üblicherweise wird in Gegenwart von größeren Mengen eines Amins gearbeitet sowie ein Alkohol als Lösungsmittel verwendet, der das intermediär zu beobachtende Harnstoffderivat solvolysiert und ein Äquivalent Amin pro Harnstoffmolekül freisetzt (Gleichung 1.14).^[50] Der

1. EINLEITUNG

Harnstoff kann beispielsweise aus der Reaktion mit Isocyanat^[51] (Gleichung 1.13) oder aus Reaktion mit organometallischen Spezies herrühren.^[52, 53]



Gleichung 1.13 demonstriert zudem, warum in der Regel Alkohole als Lösungsmittel in der Redoxcarbonylierung eingesetzt werden. Die ungewollte Reaktion zwischen Wasser und Isocyanat kann auf andere Weise kaum unterdrückt werden.



Die Spaltung der Harnstoffe zu Isocyanaten mittels thermischem Cracken ist jedoch schwerer zu realisieren als mit den vergleichbaren Carbamaten (Gleichung 1.15).^[51] Daher ist die alternative Reaktionsführung, die Alkoholyse des Harnstoffes mit anschließendem Cracken des Carbamats bevorzugt.

Gasperini^[54, 55] und *Ragaini*^[47, 56] untersuchten auch die promovierende Wirkung von Anilin in der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol mit dem System $[\text{Pd}(\text{phen})_2][\text{BF}_4]_2 / \text{H}^+$. Das optimale Verhältnis von Anilin zu Nitrobenzol ist hierbei sehr klein und beträgt 0.02. Bereits die Verdopplung auf 0.04 bewirkt den Rückgang des Umsatzes von 86 auf 60 %.^[56] Auch anderen Palladiumkatalysatoren ($\text{PdCl}_2 / 52 \text{ Fe} / 2.3 \text{ I}_2 / 37 \text{ Py}$) werden nur geringe Mengen Anilin beigelegt ($n_{\text{AN}} / n_{\text{NB}} = 0.06$).^[57] Dagegen berichteten *Wehmann et al.*,^[58] dass molare Verhältnisse ($n_{\text{AN}} / n_{\text{NB}}$) von bis zu 1.5 die katalytische Aktivität des $[\text{Pd}(\text{phen})_2]\text{OTf}_2 / \text{phen}$ Systems erheblich steigern. Allerdings wird bei größeren Mengen Anilin auch vermehrt Nebenprodukt gebildet. Die Angaben der Autoren beschränken sich allerdings nur auf die TOF-Werte, in die auch die Nebenprodukte mit einbezogen werden.

Die Nickelkatalysatoren $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2]$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{L} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$), welche 1986 von *Giannoccaro et al.*^[59] publiziert wurden, setzen Nitrobenzol in Anilin als Lösungsmittel zu Harnstoffen um ($T = 180 \text{ }^\circ\text{C}$, 40 bar CO). Das beste Beispiel beläuft sich auf einen Umsatz von

1. EINLEITUNG

99 % mit 96 %iger Selektivität. Wird der Überschuss von Anilin auf ein molares Verhältnis von $n_{\text{AN}} / n_{\text{NB}} = 1:1$ reduziert und in Ethanol gearbeitet, dann wird ein maximaler Umsatz an Nitrobenzol von 64 % erreicht. Die Selektivität bezüglich Ethyl-*N*-phenylcarbammat beträgt 72 %.

Mukherjee et al.^[60] untersuchten den Rhodiumkomplex $[\text{Rh}(\text{A})(\text{CO})_2]$ ($\text{A} = \text{Anthranilsäure}$), um Harnstoffe und Carbamate mittels Carbonylierung von Anilin und Nitrobenzol herzustellen. Es wurde nach Abbruch der Reaktion kein Startmaterial und hauptsächlich *N,N'*-Diphenylharnstoff festgestellt. Die geringe Carbamatselektivität (4 bis 16 %) kann wohl auf die niedrige Reaktionstemperatur (80 °C) und den geringen Anteil von Methanol im Reaktionsmedium zurückgeführt werden. Viel wichtiger in diesem Zusammenhang ist die Beobachtung, dass ein Verhältnis von $n_{\text{AN}} / n_{\text{NB}} = 2:1$ besonders vorteilhaft in Bezug auf die Gesamtselektivität (84 %) der Kohlensäurederivate (Carbammat, Harnstoff) ist.

Des Weiteren ist noch die Darstellung von *N,N'*-Dibutylharnstoff aus *n*-Butylamin in Gegenwart von Nitrobenzol unter einer CO-Atmosphäre bekannt.^[61] Das Nitrobenzol wird während der Reaktion zu Anilin reduziert. In dem Abstract der Publikation wurden leider keine genauen Angaben zu den Reaktionsparametern, z. B. Druck, Menge Nitrobenzol, Katalysatorkonzentration (Fe_2O_3 , Se), getätigt. Da die Autoren aber von einer oxidativen Carbonylierung sprechen, ist von einem Verhältnis $n_{n\text{-Butylamin}}/n_{\text{NB}} = 2$ auszugehen.

1.1.5 Gewinnung von Carbamaten und Harnstoffen über die oxidative Carbonylierung von Aminen

Neben der Carbonylierung unter Beteiligung von Nitroaromaten hat sich noch eine andere katalytische Variante zur Generierung von Isocyanaten bzw. Carbamaten etabliert. Hierbei wird nach Gleichung 1.12 ein Amin in Gegenwart von einem Katalysator, Kohlenmonoxid und Sauerstoff zu dem entsprechenden Carbamat umgesetzt.

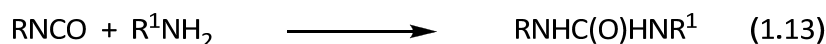


1. EINLEITUNG

Seltener wird von der Direktsynthese der Isocyanate über die oxidative Carbonylierung von Anilin berichtet.^[62, 63] Ein Grund hierfür ist das gebildete Nebenprodukt Wasser, das sofort mit dem Isocyanat zu dem Amin zurückreagiert (Gleichung 1.9).



Dies würde letztendlich zu der ineffektiven Verbrennung von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid führen. Daher müssen Wasserschwämme wie 2,2'-Dimethoxypropan zugesetzt werden, wie sie auch in der reduktiven Carbonylierung eingesetzt werden.^[47] Ein weiteres Problem ist die Reaktion zwischen dem Produkt (Isocyanat) und dem Substrat (Amin).



Harnstoffe sind deshalb typische Begleitprodukte der oxidativen Carbonylierung von Aminen.^[63-66] Deswegen wird normalerweise in einem Alkohol als Lösungsmittel gearbeitet, der den Harnstoff solvolysiert bzw. das möglicherweise gebildete Isocyanat abfängt^[67] und somit Carbamat liefert.

Typische Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Aminen basieren auf Cobalt,^[31, 62, 64, 65, 68-71] Gold^[63, 72-75], Palladium.^[76-81] oder Selen.^[66, 82, 83] Eine kleine Übersicht findet sich in Tabelle 1.3. Die Einträge sind nach absteigenden TOF-Werten geordnet. Das eigene Ergebnis für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ dient zum Vergleich und ist in der letzten Zeile aufgeführt.

Die Kombination aus Palladiumkatalysatoren und ionischen Flüssigkeiten erweist sich als sehr vorteilhaft für die oxidative Carbonylierung von Anilin. Es können sehr gute TOF-Werte erzielt werden.^[79] Bis auf diese Ausnahme werden neben den Palladiumkatalysatoren meistens noch zusätzlich Cokatalysatoren für die Aktivierung von O_2 wie NiCl_2 ,^[81] CoCl_2 ,^[81] MnCl_2 ^[81] oder CuCl_2 ^[76, 84-86] eingesetzt. Gelegentlich werden auch halogenhaltige Promotoren (NaI, LiI) publiziert.^[86] Neben den hohen Kosten für den Edelmetallkatalysator lassen die benötigten Zusätze (Cokatalysator, Promotor) die industrielle Anwendung als

1. EINLEITUNG

unattraktiv erscheinen. Die Selenkatalysatoren können aufgrund ihrer Toxizität nicht in Betracht gezogen werden.^[1]

Tabelle 1.3: Exemplarische Übersicht gängiger Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin zu Methyl-*N*-phenylcarbammat.

Katalysator	t [min]	T [°C]	p [bar]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	TOF
[Pd(Phen) ₂ Cl ₂] / BMImBF ₄ ^[79]	60	175	50	99	98	4540
[Au(PPh ₃)Cl] / PPh ₃ ^[73]	180	200	50	98	89	36
SeO ₂ / Rb ₂ CO ₃ ^[66]	120	120	68	81	93	19
PdCl ₂ / MnCl ₂ , PVP ^[81]	1440	55	1	93	97	1
PdCl ₂ / HCl, CuCl ₂ ^[76]	720	25	1	100	99	0.8
[Co(Salophen)]	180	165	40	100	91	14

BMImBF₄ = 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat; Phen = 1,10-Phenanthrolin;
PVP = Poly(*N*-vinyl-pyrrolidon).

Im Gegensatz zu den katalytischen Carbonylierungen, in denen Nitroaromaten als Substrate verwendet werden, ist die cobaltvermittelte Carbonylierung von Aminen schon länger bekannt. Je nach Reaktionsbedingungen können Azoaromaten^[87], Carbamate^[31, 62, 64, 65, 68-71] oder Isocyanate^[62] erhalten werden.

Benedini et al.^[64] waren die ersten, die [Co^{II}(Salen)] als Katalysator in der oxidativen Carbonylierung von Aminen einsetzten. Als Substrate dienten neben 1-Adamantylamin auch *para*-substituierte Aniline. Jedoch erfolgte die Carbonylierung der aromatischen Substrate im Vergleich zu 1-Adamantylamin wesentlich unselektiver, da die Oxidation zu Azobenzol und polymeren Verbindungen große Teile des Edukt verbraucht. Das beste Ergebnis für ein aromatisches Amin wurde mit dem elektronenarmen Derivat *p*-F-Anilin erreicht. Es ließen sich 31 % des korrespondierenden Carbamats und 21 % Harnstoff gewinnen, bei einem Umsatz von 63 %. Das insgesamt beste Ergebnis wurde aber mit dem aliphatischen Substrat 1-Adamantylamin erzielt (siehe Tabelle 1.4). Der Vorteil von 1-Adamantylamin gegenüber aromatischen Aminen ist, dass keine Kernoxidation bzw. Oxidation zu polymeren Verbindungen wie Polyanilin möglich ist. Des Weiteren kann auch die C-H-Oxidation zu den entsprechenden Nitrilen, wie etwa bei *n*-Butylamin, nicht auftreten.^[64]

1. EINLEITUNG

Tabelle 1.4: Übersicht über die veröffentlichten Reaktionsbedingungen der cobaltvermittelten oxidativen Carbonylierung von Aminen mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ als Katalysator.

	Bendini ^[64]	Madinelli ^[65]	Leung ^[31]	Bolzacchini ^[62]	Orejon ^[70]	Li ^[69]
Umsatz [%]	100	100	100	75	100	45
Selektivität* [%]	54	61	99	51	62	73
Ausbeute Carbamat [%]	54	61	99	38	62	33
Ausbeute Harnstoff [%]	13	2	-	11	38	-
Katkonz. Mol%	50	20	1	10	2	0.5
p [bar]	1	12	100	12	60	40
t [h]	8	48	3	48	3	170
T [°C]	66	60	180	60	130	3
Substrat	AdNH ₂	AdNH ₂	PhNH ₂	2-MePhNH ₂	PhNH ₂	PhNH ₂
Alkohol	MeOH	MeOH	EtOH	MeOH	<i>n</i> -BuOH	MeOH
Promotor	-	-	Nal	-	Nal	KI

* Selektivität bezieht sich auf das zu Carbamat umgesetzte Amin, AdNH₂ = 1-Adamantylamin.

Im Vergleich zu *Benedini* konnten *Madinelli et al.*^[65] die Katalyse mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ hinsichtlich der Reaktionsparameter optimieren. Durch Anwendung höherer Drücke konnte die Katalysatorkonzentration von 50 auf 20 % reduziert werden. Auch die Temperaturabhängigkeit der Reaktion wurde aufgezeigt. Die Verdopplung der Reaktionstemperatur von 30 auf 60 °C bewirkt die Verdreifachung der Ausbeute (20 → 60 %) an Methyl-*N*-adamantylcarbamate. Es bleibt daher verwunderlich, dass die Reaktion nicht bei noch höheren Temperaturen und Drücken untersucht wurde.

Die weitere Entwicklung der Katalyse wurde in den folgenden Jahren entscheidend von *Leung et al.*^[31, 68] geprägt. Durch Anwendung von höheren Arbeitsdrücken und Temperaturen sowie von halogenidhaltigen Promotoren (Nal) konnte erstmals Anilin vollständig umgesetzt und selektiv in Ethyl-*N*-phenylcarbamate umgewandelt werden. Wegen den besseren Reaktionsbedingungen konnte die Katalysatorkonzentration von 50 Mol%^[64] auf 1 Mol% herabgesetzt werden.

1. EINLEITUNG

Drei Jahre nach *Leung* veröffentlichten *Bolzacchini et al.*,^[62] dass Isocyanate über die oxidative Carbonylierung von Anilinen erhalten werden können (Reaktionsbedingungen: $t = 48 \text{ h}$, $T = 60 \text{ °C}$, $p = 12 \text{ bar}$, $\text{Kat.-Konz.} = 10 \text{ Mol\%}$). Die Gruppe untersuchte Substituenteneffekte an diversen Anilinderivaten. Mit 3-Methylanilin konnten bei einem Umsatz von 70 % immerhin 46 % 3-Methylphenylisocyanat gewonnen werden. Quantitative Umsätze gepaart mit hohen Selektivitäten wurden dagegen nicht realisiert.

Der Beitrag von *Orejon et al.*^[70] auf dem Gebiet der oxidativen Carbonylierung besteht vor allem in der Entwicklung neuer Ligandmotive für die Cobaltkatalysatoren. Ausgehend von dem Salen-Liganden wurden erstmalig die hydrolysestabilen Cobaltkomplexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpbipy})]$ sowie ein Salophen-basierter Katalysator beschrieben (Abbildung 1.1).

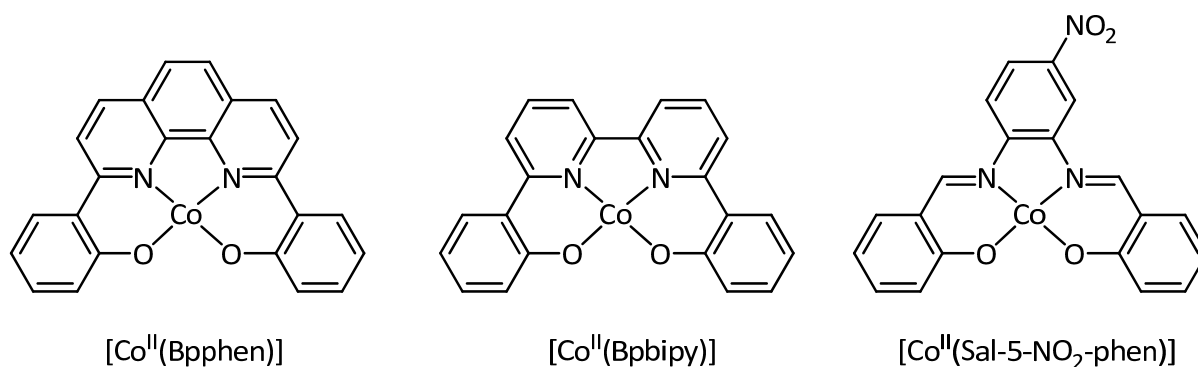


Abbildung 1.1: Die von *Orejon et al.* erstmalig in der oxidativen Carbonylierung von Anilin verwendeten Cobaltkatalysatoren.^[70]

Die Katalyse wurde in *n*-Butanol bei 130 °C unter Verwendung von NaI als Promotor durchgeführt. Das beste Ergebnis wurde aber nicht mit den neuen Komplexen, sondern $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ erzielt (siehe Tabelle 1.4).

Den zwei unabhängigen Arbeitsgruppen von *Li*^[69] und *Orejon*^[71] gelang es, die Katalysatoren erfolgreich auf Zeolite Y bzw. K10 Montmorillonit zu immobilisieren und in der Katalyse anzuwenden. Die von *Li et al.*^[69] publizierten Ergebnisse, welche mit den nicht verkapselten $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexen (0.5 Mol%) erreicht wurden, sind den eigenen Ergebnissen sehr ähnlich, da die Reaktionsbedingungen nahezu deckungsgleich sind. Daher ist der mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ erzielte Umsatz (45 %, ^[69] 44 %) und Ausbeute (33 %, ^[69] 27 %) fast identisch zu eigenen Resultaten aus dieser Arbeit. Jedoch ist eine leicht gesteigerte Selektivität (73 %, ^[69] 61 %) zu

1. EINLEITUNG

verzeichnen, die vermutlich durch den Zusatz des halogenidhaltigen Promotors KI hervorgerufen wird. Der Ergebnisabgleich zeigt weiterhin, dass von dem Promotor nur ein geringer Einfluss ausgeht. Interessanterweise bleiben die von *Li et al.* veröffentlichten Katalyseergebnisse für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ (0.5 Mol%) weit hinter den eigenen zurück (U = 47, S = 72, A = 34;^[69] U = 65 %, S = 64 %, A = 42 %).

Werden die Katalysatoren immobilisiert, dann kann eine Zunahme des Umsatzes um knapp 20 % (bei Anwendung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ bzw. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$) sowie eine unveränderte Selektivität (~72 %) beobachtet werden. Die Verbesserung der katalytischen Aktivität der verkapselten Komplexe wird von den Autoren damit erklärt, dass keine μ -peroxo-Dimere gebildet werden können.

1.2 Technisch wichtige Isocyanate und Vernetzer für die Synthese von Polyurethanen

Die Wahl der Substrate für die Carbonylierungsreaktionen beschränkt sich in aller Regel auf Anilin, Nitrobenzol sowie Methanol als Lösungsmittel der Reaktion, falls Carbamate und nicht Isocyanate erhalten werden sollen. Nur wenige Katalysatoren sind in der Lage, difunktionelle Substrate zu carbonylieren.^[1, 8] Eine weitere Problematik der difunktionellen Substrate ist die unvollständige Konvertierung aller funktionellen Gruppen im Molekül. Es werden oft Mischungen bestehend aus Mono- und Diisocyanaten bzw. Carbamaten erhalten.^[43, 88]

Beispiele für aliphatische Substrate werden seltener in der Literatur gefunden. Im Fall der reduktiven Carbonylierung von Nitroverbindungen liegt das an der veränderten chemischen Reaktivität der Nitroalkyle. Diese liegen im Gleichgewicht mit der *aci*-Form vor, so dass andere Produkte als die gewünschten Isocyanate (Carbamate) erhalten werden.

1. EINLEITUNG

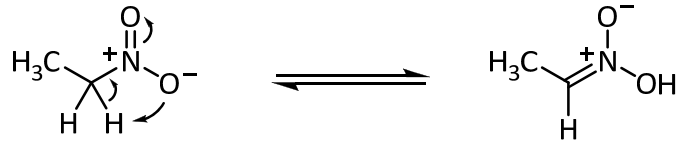


Abbildung 1.2: Die Tautomerie der Nitrogruppe (Nitro-*aci*-Nitro-Tautomerie).^[1]

Die Verwendung von aliphatischen Aminen in der oxidativen Carbonylierung kann die Bildung von Nitrilen zur Folge haben.^[1] Dies kann verhindert werden, indem Substrate wie *t*-Butylamin oder 1-Adamantylamin eingesetzt werden, die sich nicht zu dem korrespondierenden Nitrilen aufoxidieren lassen.

Die Polyurethansynthese erfordert mindestens zwei verschiedene difunktionelle Monomere, im einfachsten Fall ein Diol und ein Diisocyanat. Die Verknüpfung erfolgt durch die Reaktion einer Isocyanatgruppe (-N=C=O) eines Moleküls mit einer Hydroxylgruppe (-OH) eines anderen Moleküls unter Bildung einer Urethaneinheit (-NH-CO-O-). Die Polyaddition ist ein Beispiel für eine Stufenreaktion.^[89]

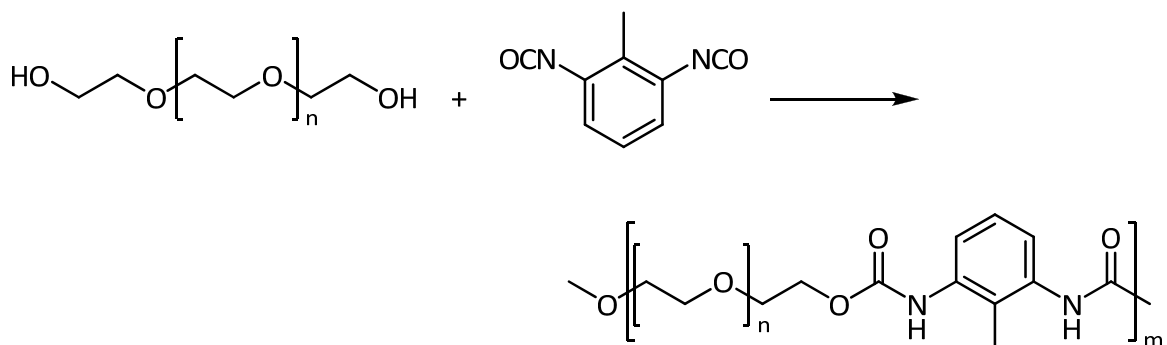


Abbildung 1.3: Polyaddition von Polyetherdiolen und 2,6-TDI (mit $n \approx 45$; $m \approx 1$).^[89]

Abbildung 1.4 zeigt eine Auswahl technisch wichtiger Diisocyanate. Neben den aromatischen Diisocyanaten 2,4-TDI und MDI werden auch eine Reihe von aliphatischen Diisocyanaten im industriellen Maßstab produziert.^[90]

1. EINLEITUNG

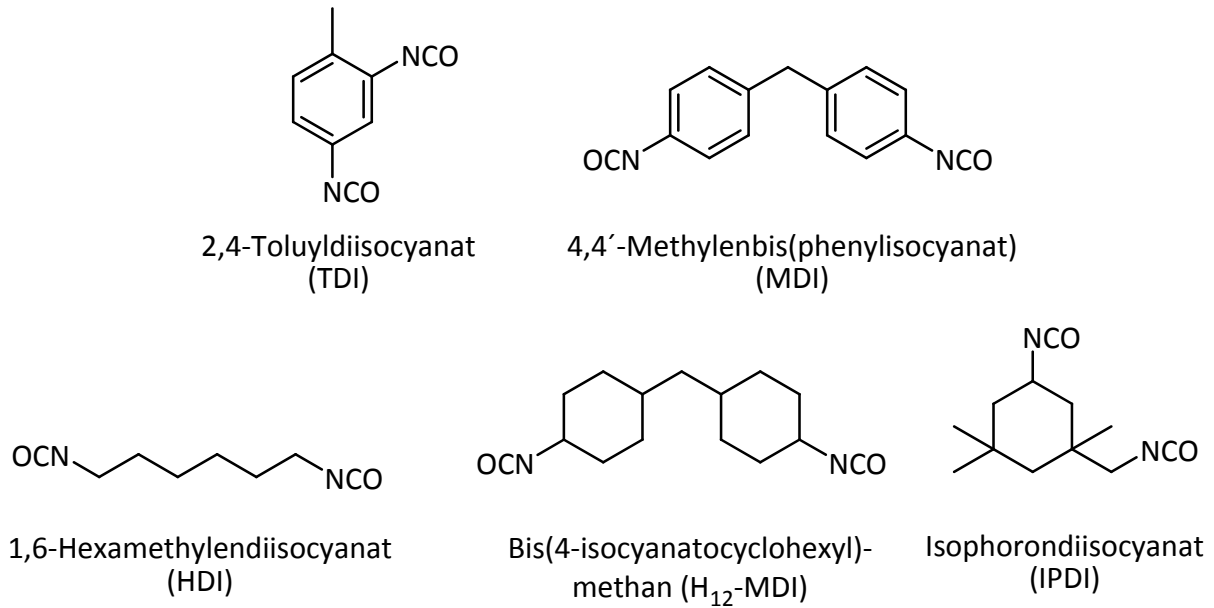


Abbildung 1.4: Technisch wichtige Diisocyanate.^[90]

Als Hydroxylgruppen tragende Kettenverlängerer werden beispielsweise 1,4-Butandiol oder Hydroxychinon-bis-(2-hydroxyethyl)-ether verwendet. Die Vernetzung zu dreidimensionalen Netzwerken kann mit dreiwertigen Alkoholen (Glycerin, Trimethylpropan) erfolgen. Anstelle der monomeren Alkohole werden auch Polyetherpolyole verwendet.

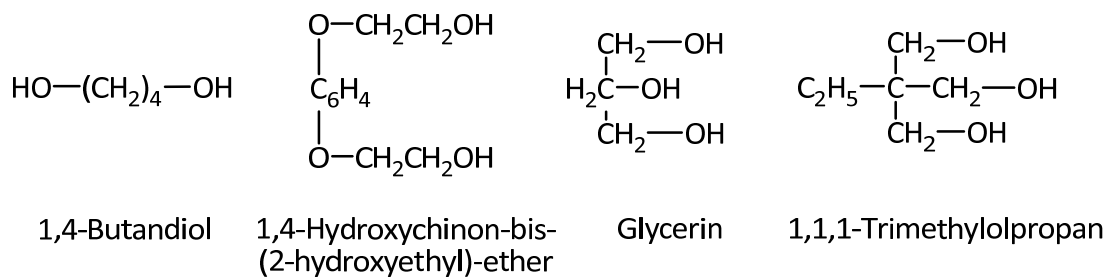


Abbildung 1.5: Beispiele für OH-Kettenverlängerer/Vernetzer.^[89]

1. EINLEITUNG

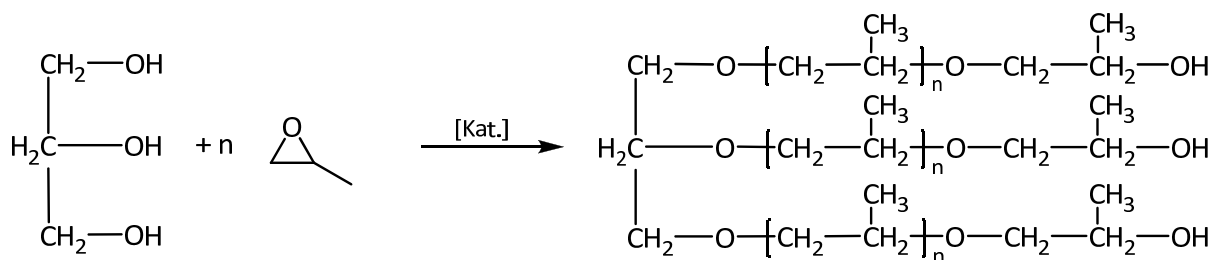


Abbildung 1.6: Darstellung eines Polyetherpolyols aus Glycerin und Propylenoxid.^[89]

Diese können durch basenkatalysierte Reaktion (KOH) von zwei- oder dreiwertigen Startalkoholen mit Epoxiden gewonnen werden. Exemplarisch ist die Reaktion von Glycerin mit Propylenoxid in Abbildung 1.6 gezeigt.^[89] Doppelmetallcyanide des Typs $(\text{Zn}^{\text{II}}\text{L})_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ sind die effizientesten Katalysatoren für die Gewinnung von Polyetherpolyolen über Alkoxylierungsreaktionen.^[91]

1.3 Kohlendioxid als C₁-Baustein

Im Vergleich zu den Anwendungen, in denen Kohlenmonoxid als Carbonylquelle verwendet wird, sind nur wenige Beispiele für Kohlendioxid bekannt. Die Begründung liegt in der thermodynamischen Stabilität der Verbindung, weswegen hochreaktive Katalysatoren in Verbindung mit Maßnahmen zur Verschiebung des thermodynamischen meist ungünstigen Gleichgewichtes verwendet werden müssen. Gerade aufgrund der geringeren Toxizität des CO₂ wäre dieser auch deutlich billigere Baustein Kohlenmonoxid oder Phosgen vorzuziehen.^[92-95]



Mit dem Katalysator bestehend aus Ni(OAc)₂/Phen lassen sich nach Gleichung 1.14 Carbamate gewinnen.^[96] Bei relativ kleinen Katalysatorkonzentrationen (2 Mol%) und geringem Überschuss an Chelatligand in Bezug auf Metallsalz (3:1) wurde 81 % des

1. EINLEITUNG

eingesetzten Cyclohexylamins mit 81 %iger Selektivität umgesetzt. Die Beispiele mit *t*-Butylamin als Substrat ergaben durchweg schlechtere Umsätze (> 40 %). Des Weiteren erweisen sich die Reaktionsbedingungen (300 bar CO₂, 200 °C, 24 h) als Schwachpunkt. Wegen des ungünstigen thermodynamischen Gleichgewichtes der Reaktion muss zusätzlich das Trocknungsmittel 2,2'-Dimethoxypropan verwendet werden. Die Anwendung beschränkt sich auf aliphatische Amine, da bei aromatischen Aminen für die Darstellung von Carbamaten mittels CO₂ die Lage des Gleichgewichtes noch stärker auf die Seite der Edukte verschoben ist.^[97]

1.4 Der Salen-Ligand

Salen ist das Akronym für einen der bekanntesten Chelatliganden in der Koordinationschemie. Die Bausteine des dianionischen, vierzähligen N₂O₂-Komplexbildners — Salicylaldehyd (sal) und Ethylendiamin (en) — sind schon vor dessen Entdeckung an Übergangsmetallionen koordiniert worden. Namensgebend für den durch Kondensation dieser Bausteine gebildeten Liganden waren dabei die Abkürzungen der verwendeten Präkursoren (Sal + en). Neben dem gängigen Synonym werden in der Literatur auch Varianten des systematischen Namens *N,N'*-Bis(salicyliden)-ethylendiamin verwendet. Dieser entspricht allerdings nicht der gängigen IUPAC-Nomenklatur ((6Z)-6-[[2-[[[(E)-(6-oxocyclohexa-2,4-dien-1-ylidene)methyl]amino]ethylamino]methylidene]cyclohexa-2,4-dien-1-one)).^[98, 99]

In Abbildung 1.7 ist die Struktur des H₂(Salen) (A) illustriert. Die Verbindung gehört zu der Stoffklasse der Imine, die erstmalig von *Hugo Schiff* beschrieben wurden. Jedoch war es nicht *Schiff*, sondern *Combes* vorbehalten, den ersten Salen-artigen Liganden (Struktur B) sowie dessen Kupferkomplex darzustellen.^[100]

1. EINLEITUNG

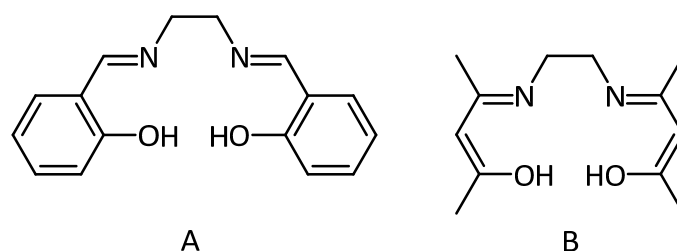


Abbildung 1.7: Die Strukturen der Bisiminliganden A: H₂(Salen); B: H₂(Acacen).^[100]

Rund 44 Jahre später wurde von *Pfeiffer et al.* der erste Salen-Komplex synthetisiert.^[101] Mit der Erkenntnis, dass [Co^{II}(Salen)] Triplett-Sauerstoff reversibel binden kann,^[102] nahm das Interesse an den Koordinationsverbindungen des Salens schlagartig zu. Es erschienen immer mehr Publikationen, die sich mit Schiff-Basen-Liganden und deren Metallkomplexen beschäftigten. Aufgrund der vergleichbaren Reaktivität des [Co^{II}(Salen)] mit dem Coenzym B₁₂ — welches lange Zeit die einzige metallorganische Verbindung mit biologischer Funktion war — fungiert es seitdem als Modells substrat und wurde in den siebziger Jahren intensivst erforscht.^[103] Eine Renaissance erlebten die Schiff-Basenkomplexe in den neunziger Jahren, nachdem *Jacobson* und *Katzuki* entdeckten, dass sich Doppelbindungen in Gegenwart von chiralen Mangan-Salen-Komplexen mit billigen Oxidationsmitteln wie etwa NaOCl enantioselektiv epoxidieren lassen (Abbildung 1.8).^[100] Mittlerweile sind zahlreiche andere durch Salenkomplexe katalysierte Reaktionen bekannt, bei denen nicht selten hohe Enantiomerenüberschüsse (*ee*) erzielt werden.

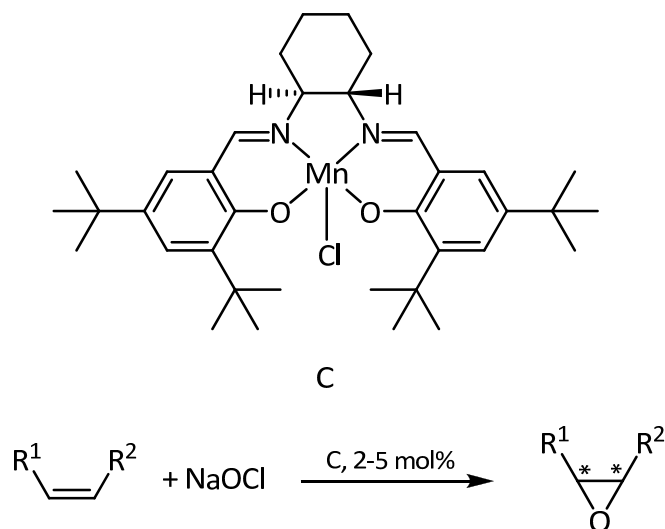


Abbildung 1.8: Die *Jacobson-Katzuki-Epoxidierung*.^[100, 104]

Das breite Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten umfasst eine Schar an enantioselektiven Reaktionen, von denen im Folgenden einige gelistet werden sollen:

- Aziridierung (Cu,^[105] Mn^[106])
- Addition von Cyanwasserstoff an α,β -ungesättigten Iminen, *Strecker-Reaktion* (Al)^[107]
- Alkylierung (nukleophil) von Ketonen mittels Diethylzink (Zn)^[108]
- *Baeyer-Villiger-Oxidation* (Zr)^[109]
- Cyclopropanierung (Cu,^[110] Ru^[111])
- Darstellung von zyklischen Carbonaten (Zn)^[112]
- Epoxidierung (Cr,^[113] Mn,^[104] Ni,^[114] Pd,^[112] Ti^[115])
- Epoxidöffnung durch Nukleophile (Cr)^[116]
- *Hetero-Diels-Alder-Reaktion* (Cr)^[117]
- Hydrophosphorylierung von Iminen und Ketonen (Al)^[118]
- Hydroxylierungen (Mn)^[119]
- Polymerisation von Ethylen (Ti, V, Zr)^[120, 121]
- Ringerweiterung von Epoxiden durch Insertion von Olefinen (Fe)^[122, 123]
- Sulfimidation (Ru)^[124]
- Sulfoxidation (Ti)^[125]

1. EINLEITUNG

Des Weiteren werden verschiedene Cobalt-Schiffbasen als Katalysatoren, zum Teil auch wiederum in enantioselektiven Synthesen, eingesetzt:

- *Baeyer-Villiger-Oxidation*^[109]
- Copolymerisation von CO₂ und Epoxiden^[126]
- Cyclopropanierung^[127]
- Darstellung von organischen Carbonaten^[128-130]
- *Diels-Alder-Reaktion*^[131, 132]
- Epoxidierung^[133]
- Epoxidöffnung mittels Nukleophilen^[134, 135]
- Hydrocyanierungsreaktion^[136]
- Hydroxylierung^[137, 138]
- kinetische Racematspaltung von Epoxiden^[139]
- Oxidation von Alkanen,^[140, 141] Alkoholen,^[142, 143] Phenolen^[98, 144] oder Thiophenen^[145]

Als Beispielkatalyse ist in Abbildung 1.9 eine enantioselektive *Diels-Alder*-Reaktion dargestellt, welche durch den chiralen Cobaltkomplex **D** katalysiert wird. Die chirale Induktion wird durch das verwendete Rückgrat der *Lewis*-Säure verursacht und kann so auf das Substrat erfolgreich übertragen werden. Es werden exzellente Ausbeuten (> 82 %), kombiniert mit sehr hohen *ee*-Werten (90-97 %), erzielt.^[132] Wegen der Fülle an Beispielen ist es nicht möglich, diese alle darzustellen oder zu erwähnen. Detaillierte Übersichten für die einzelnen Reaktionen, bei denen Schiff-Basen-Komplexe eingesetzt werden, können aus der weiterführenden Literatur entnommen werden.^[98, 100, 112, 146-148]

1. EINLEITUNG

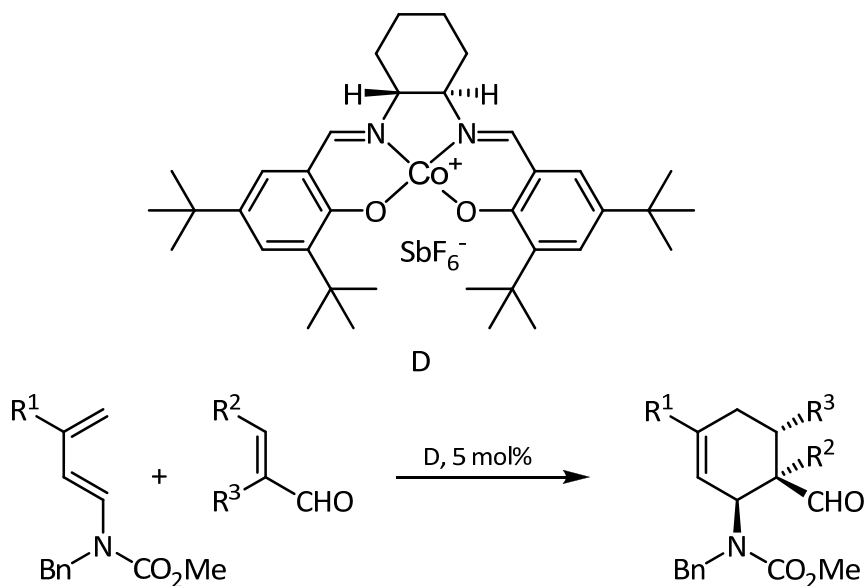


Abbildung 1.9: Cobalt katalysierte *Diels-Alder-Reaktion*.^[132]

Die Darstellung des Salen-Liganden (vgl. Abbildung 1.10) erfolgt durch doppelte Kondensation eines Diamins mit zwei Äquivalenten Aldehyd. Durch geeignete Wahl der Ausgangsmaterialien kann eine Vielzahl an Derivaten erhalten werden, wobei verschiedenste Diamine, *o*-Hydroxyketone und Salicylaldehyde kommerziell erhältlich sind.^[149] Zudem ist eine große Zahl an Phenolderivaten verfügbar, aus denen sich die korrespondierenden Carbonylverbindungen z. B. durch *Bodroux-Chichibabin*, *Bouveault*-, *Duff*-, *Reimer-Tiemann*-, *Sommelet*- oder *Vilsmeier-Haack*-Reaktion herstellen lassen.^[150-156]

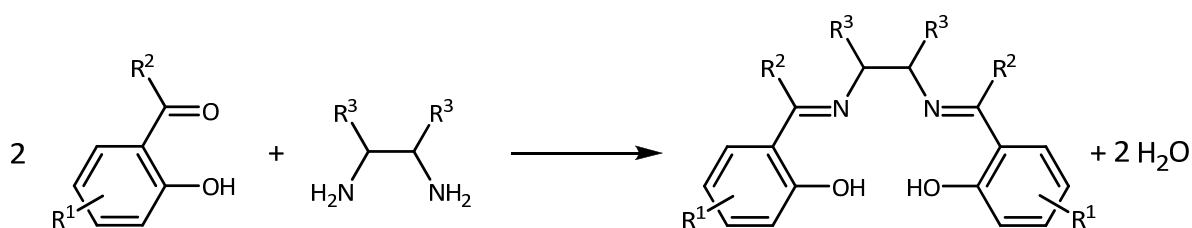


Abbildung 1.10: Darstellung von H₂(Salen).

Neben den vielen Möglichkeiten, die phenolische Einheit der Liganden zu variieren, besteht auch die Option, den Diaminspacer zu variieren. Chirale Salen-Liganden lassen sich leicht aus enantiomerenreinen Diaminen erzeugen.^[98, 146]

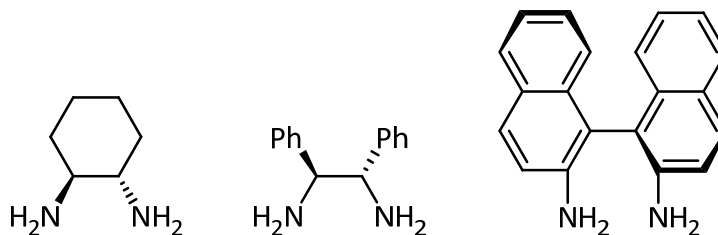


Abbildung 1.11: Die am häufigsten verwendeten chiralen Diamine.^[98]

Die bisher betrachteten Derivate sind ausschließlich C_2 -symmetrische Vertreter dieser Ligandklasse. Es lassen sich aber auch problemlos unsymmetrisch substituierte Liganden in einem zweistufigen Prozess darstellen.^[149] Die resultierenden Komplexe können z. B. über ein *push-pull*-System verfügen, was im Falle von optischen Anwendungen (*non linear optics*) interessant sein kann.

Das tetradentate Bindungsmotiv der Salene erinnert stark an die Ligandklasse der Phthalocyanine und Porphyrine, die ebenfalls Azomethineinheiten — allerdings eingebunden in ein aromatisches 18π -Elektronensystem — aufweisen.^[147]

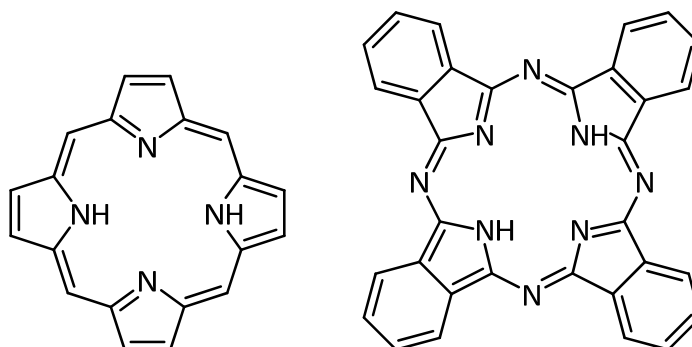


Abbildung 1.12: Strukturen verwandter Makrozyklen: links H₂Porphyrin; rechts H₂Phthalocyanin.

In den bisherigen Ausführungen wurde der Fokus auf das Design der Salen-Liganden gelegt. Im folgenden Abschnitt sollen einige wichtige Aspekte der entsprechenden Koordinationsverbindungen angesprochen werden. Der Salen-Ligand bindet über die zwei Sauer- und Stickstoffatome an das entsprechende Metallion. Aufgrund des relativ starren Gerüsts wird das zentrale Ion meist planar umgeben.^[147]

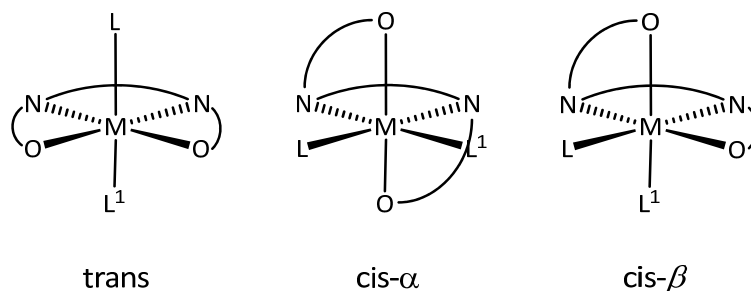


Abbildung 1.13: Die potentiellen Konfigurationen im oktaedrischen [M(Salen)]-Komplex (mit ONNO = Salen).^[148]

In einem oktaedrischen [M(Salen)]-Komplex gibt es drei Möglichkeiten, den Chelatliganden anzuordnen, wobei die restlichen Liganden *trans*, *cis- α* und *cis- β* zueinander stehen. Wegen der geringen Flexibilität des Komplexbildners ist die *trans*- stabiler als die *cis*-Anordnung. Daher wird die *trans*-Konfiguration häufiger in Komplexen realisiert. Unter bestimmten Bedingungen kann jedoch auch die *cis*-Konfiguration beobachtet werden, z. B. wenn ein bidentater Ligand zusätzlich an das Metall bindet. Von den wiederum zwei potentiellen Konfigurationen ist die *cis- β* die bevorzugte. Im Gegensatz zu den *trans*-Verbindungen sind die *cis*-Komplexe chiral (Δ oder Λ -Konfiguration) und verfügen über zwei freie Koordinationsstellen in direkter Nachbarschaft. Falls die freien Stellen im Komplex okkupiert werden, dann werden L und L¹ durch elektronische und sterische Faktoren unterscheidbar (auch wenn L = L¹ gelten sollte).^[148]

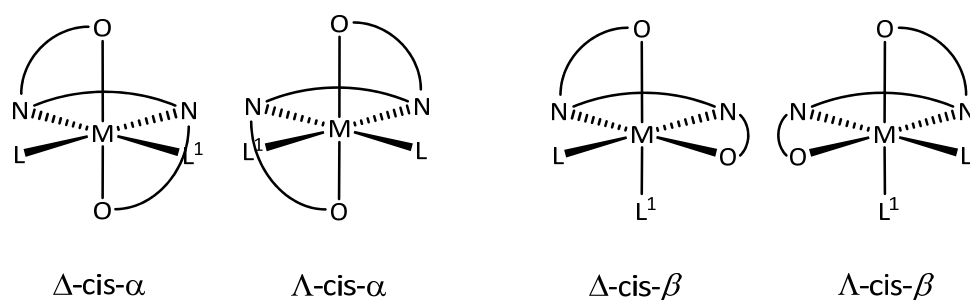


Abbildung 1.14: Die durch Spiegelung erhaltenen Enantiomere bei *cis*-[M(Salen)]-Komplexen.^[148]

Die vorteilhaften Eigenschaften der Schiff-Basenliganden lassen sich wie folgt zusammenfassen: sowohl die Präkursoren als auch die Liganden können ohne großen

Syntheseaufwand dargestellt werden. Des Weiteren erweisen sich die resultierenden Metallkomplexe in vielen Fällen als hoch potente Katalysatoren (z. B. hohe *ee*-Werte), die aus der organisch präparativen Chemie nicht mehr wegzudenken sind. Daher werden die Salen-Verbindungen zu den so genannten *privileged ligands* (dt.: privilegierte Liganden) gezählt. Hierzu gehören neben dem Salen-Liganden auch Binap, Binol, Bisoxazoline oder Taddol.^[157]

1.5 Charakteristische Reaktionen von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ und Komplexen mit verwandter Struktur

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$, welches in der Literatur auch häufiger unter dem Pseudonym Salcomin(e) gefunden wird, ist eine rotbraune paramagnetische Substanz, die erstmalig 1933 von *Pfeiffer et al.* beschrieben wurde.^[101] In nicht koordinierenden Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , CHCl_3) wird die quadratisch planare Komplexkonfiguration favorisiert. Dagegen werden in Gegenwart von *Lewis*-Basen oder koordinierenden Solventien wie Pyridin, DMF und DMSO fünffach- bzw. sechsfach-koordinierte Spezies gebildet.^[158, 159] Die oktaedrische Umgebung ist jedoch für ein d^7 -Ion, das im *low-spin* Zustand vorliegt, in der Regel nicht die stabilste Anordnung. Bedingt durch den *Jahn-Teller-Effekt* kommt es zu großen Abweichungen von der idealen oktaedrischen Geometrie. Auch $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_6]^{2+}$ ist hierfür ein gutes Beispiel.^[160] Die eben schon erwähnte *low-spin*-Konfiguration hat ihre Ursache in der im Liganden implementierten Azomethineinheit, die ein starkes Ligandenfeld erzeugt. Damit ist eine große Aufspaltung der d-Orbitale verbunden und die Cobalt(II)-Komplexe liegen typischerweise in der *low-spin* Variante ($S = \frac{1}{2}$) vor.^[160] Diese Eigenschaft ist vor allem in Hinblick auf die Diskussion der verschiedenen Reaktivitätsmuster wichtig, denn die Anzahl der ungepaarten Elektronen wirkt sich direkt auf die Reaktivität der Komplexe aus. Zum Beispiel kann nur Co(II) und ausschließlich im *low-spin* Zustand Sauerstoff reversibel binden.^[161]

Die wichtigsten Oxidationsstufen von Cobalt in den Komplexen des tetradentaten Salen-Liganden sind +1, +2 und +3. Es ist zwar auch die Verbindung $\text{Na}_2[\text{Co}^0(\text{Salen})]$

1. EINLEITUNG

bekannt,^[162] in der das Übergangsmetall formal ungeladen ist, jedoch ist diese weder in biologischen Systemen^[103] noch in den mechanistischen Betrachtungen der Carbonylierungsreaktionen (Kapitel 3) von großer Relevanz.

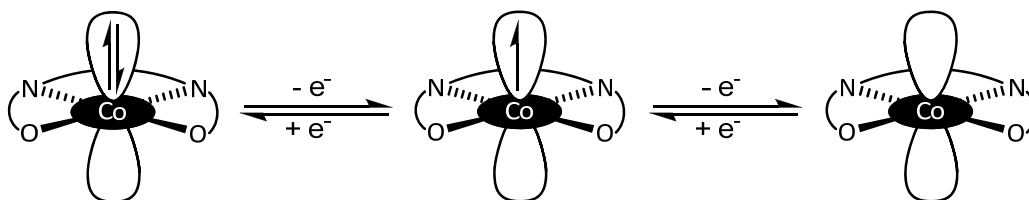


Abbildung 1.15: Die Oxidationsstufen von $[\text{Co}(\text{Salen})]$. Links Co^{I} ; Mitte Co^{II} ; rechts Co^{III} .

In der Ausgangssituation (Abbildung 1.15, rechts) liegt dreiwertiges Cobalt (d^6) mit sechsfach koordiniertem Metallzentrum vor. Hiervon ausgehend sind zwei Einlektronen-Reduktionsschritte möglich. Insbesondere bei der Reduktion von $\text{Co}(\text{III})$ zu $\text{Co}(\text{II})$ tritt wegen des *Jahn-Teller*-Effektes eine Tendenz zur Verringerung der Bindungsordnung der axialen Liganden bis hin zur völligen Abspaltung dieser Liganden auf.^[103] Der oktaedrische $\text{Co}(\text{III})$ -Komplex zeigt in der Regel *low-spin* Verhalten und verfügt über keine Elektronen in den e_g -Orbitalen (hier durch das leere d_{z^2} -Orbital angedeutet), da diese formal als antibindend anzusehen sind.^[163] Daher ist der Komplex diamagnetisch und es kann keine Interaktion mit Sauerstoff erfolgen. Wegen der nicht besetzten e_g -Orbitale stellt die Verbindung zudem ein gutes Elektrophil dar.^[164] Erfolgt beispielsweise eine elektrochemische Reduktion, dann wird aus dem $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{LB})_2]\text{A}$ (A = Anion; LB = *Lewis*-Base) ein paramagnetischer *low-spin* Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})(\text{LB})]$ mit d^7 -Elektronenkonfiguration erzeugt.^[103] Bei diesem Schritt wird zusätzlich der Verlust eines Neutralliganden beobachtet.

Das ungepaarte Elektron ist bei fünfach-Koordination des Metalls in dem antibindenden d_{z^2} -Orbital untergebracht (siehe Abbildung 1.16; Dimer bzw. Py-Addukt). Normalerweise stehen die ligandenzentrierten Orbitale des $\text{Salen}-\pi$ -Systems orthogonal zu dem d_{z^2} -Orbital, so dass es zu keiner Spin-Delokalisation kommen kann. In Lösung ist es aber möglich, den Komplex zu verzerren. Die Verzerrung bewirkt, dass Spindichte aus dem d_{z^2} -Orbital auf den Liganden verteilt wird, da nun dieses mit den Orbitalen des π -Systems überlappen kann.^[159]

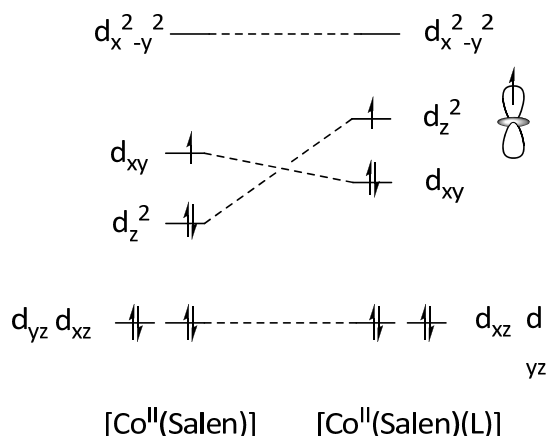


Abbildung 1.16: Aufspaltung der d-Orbitale in $[Co^{II}(Salen)]$.^[165]

Abbildung 1.16 zeigt die d-Orbitalaufspaltung der Cobaltkomplexe in verschiedenen Umgebungen. Während im quadratisch-planaren Fall das d_{yz} -Orbital energetisch höher liegend als das d_{z^2} -Orbital ist, bewirkt die Besetzung der fünften Koordinationsstelle (quadratische Pyramide) eine Umkehr der relativen Lage beider Orbitale.^[165, 166]

Durch Reduktion mittels $NaBH_4$,^[167] Alkalimetallen^[162, 168] oder Grignardreagentien^[162] kann das anionische, diamagnetische Komplexfragment $[Co^I(Salen)]^-$ dargestellt werden. Dieses liegt für gewöhnlich als Na-THF-Addukt in der Form $[Co^I(Salen)Na(THF)]$ vor, wobei aus Kristallstrukturanalysen hervorgeht, dass das Kation M^+ über die zwei Sauerstofffunktionalitäten des Liganden sowie durch Solvensmoleküle (THF) koordiniert wird. Zudem sind noch weitere strukturelle Varianten bekannt.^[168] Jedoch sollte bei der Synthese mit angemessener Sorgfalt vorgegangen werden, da es auch zur Bildung eines gemischtvalenten zweikernigen Komplexes kommen kann, dessen verbrückende Einheit ein mit zwei THF Molekülen koordiniertes Alkalimetallion darstellt.^[169] Cobalt in der Oxidationsstufe +1 besitzt ein d^8 -konfiguriertes Metallatom mit einem σ -elektronenreichen „supernukleophilen“ Zentrum, welches mit seinem nicht- oder gar antibindenden doppeltbesetzten d_{z^2} -Orbital eine hohe Affinität zu σ -Elektrophilen aufweist.^[103] Es resultiert eine typische d^8 -Metallreaktivität, die die „oxidative Addition“, z. B. von organischen Halogenverbindungen, ermöglicht.^[170] Durch diese Reaktionsführung lassen sich etliche metallorganische Co(III)-Verbindungen herstellen, die allerdings lichtsensitiv sind und in der Regel homolytisch zerfallen.

1. EINLEITUNG

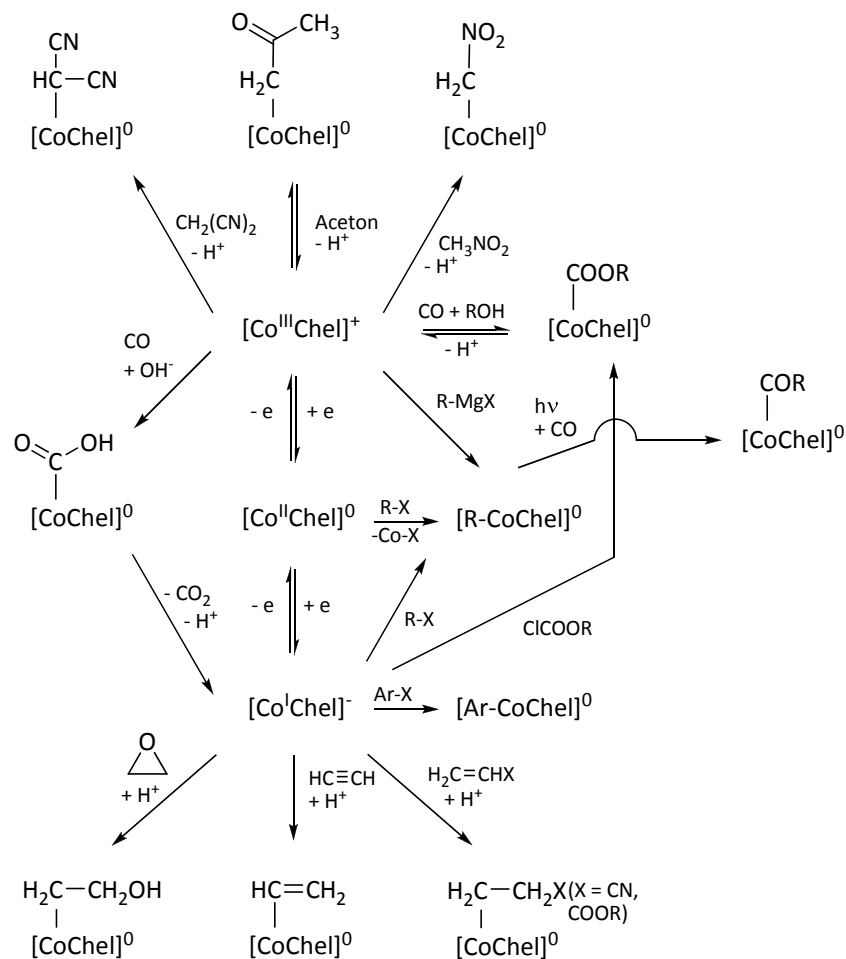


Abbildung 1.17: Reaktivitätsmuster von Cobalt-Chelatkomplexen (Chel = dianionischer tetradentater Chelatligand).^[170]

Des Weiteren sind, wie Abbildung 1.17 zeigt, auch Reaktionen mit Alkinen,^[170] oder Epoxiden,^[170] bekannt. *Floriani et al.* konnten zudem zeigen, dass $\text{Na}[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Salen})]$ reversibel Kohlendioxid bindet.^[171] Die Reaktionswege der Cobaltchelate in den verschiedenen Oxidationsstufen sind in Abbildung 1.17 nochmals zusammengefasst. Dabei beschränkt sich die Abkürzung Chel nicht auf den Salen-Liganden, sondern ist auch für weitere acyclische (Dimethylglyoximat) und dianionische makrozyklische Chelate (Porphyrin, Phthalocyanin) gültig.

1.6 Cobaltkomplexe als „Oxygen-Carrier“

1.6.1 Aktivierung von Sauerstoff unter Verwendung von Cobaltkomplexen

Komplexverbindungen, die reversibel Sauerstoff binden und wieder abgeben können, haben als Modellsubstanzen für die natürlich vorkommenden Hämoglobine (Fe) und Hämocyanine (Cu) großes Interesse geweckt. Darüber hinaus entstand die Idee, mit Hilfe dieser Verbindungen Sauerstoff direkt aus der Atmosphäre zu binden.^[172] *Werner* berichtete bereits vor über hundert Jahren, dass sich Komplexe des Typs $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ (X = Halogenid) bei Kontakt mit Sauerstoff verfärben. Die so genannten „Oxykobaltlake“ liegen als dinukleare, peroxidverbrückte Komplexe $[(\text{NH}_3)_5\text{Co}(\text{O}_2)\text{Co}(\text{NH}_3)_5]$ vor.^[173] Knapp 40 Jahre später entdeckte *Tsumaki* dasselbe Phänomen bei $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$, was der Grund für eine intensive Erforschung dieser Verbindung war.^[102] Besonders erwähnenswert sind die Arbeiten von *Bailes* und *Calvin*, die als Pioniere auf dem Gebiet der reversiblen Chemiesorption von Sauerstoff durch Cobaltkomplexe angesehen werden können.^[174-180] Bereits während des zweiten Weltkrieges verwendete die US-Navy $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ auf einer ihrer Zerstörer, um O_2 aus der Luft zu separieren. Der Prozess ist interessanterweise genauso kostenintensiv wie die Gewinnung von Disauerstoff durch das *Linde-Verfahren*, jedoch nimmt die Aktivität der Cobaltchelate ab.^[172] Bereits nach 300 Zyklen beträgt diese 70% des ursprünglichen Wertes. Umso bemerkenswerter ist es, dass nach der zehnfachen Zyklenanzahl, also 3000, der Wert nur auf 50 % absinkt.^[181] Der Rückgang der Aufnahmekapazität ist auf die irreversible Oxidation des Liganden zurückzuführen. *Park et al.* berichteten von der Bildung geringer Mengen CO_2 schon nach 20 Oxygenierungszyklen.^[182] Durch gezieltes Liganddesign kann die Langlebigkeit der Verbindungen extrem gesteigert werden. Ein Schwachpunkt in den Chelatverbindungen stellt die verbrückende Einheit dar. Diese kann entweder durch Substitution der Wasserstoffatome mit Methylgruppen oder durch Verwendung von 1,2-Phenylendiamin im Salophen-Liganden unempfindlicher gegenüber oxidativer Zerstörung gemacht werden. Andererseits kann auch mit elektronenziehenden Gruppen (z. B. Fluor), welche an den phenolischen Gruppen des

1. EINLEITUNG

Liganden eingeführt werden, größere Stabilität herbeigeführt werden. Eine weitere Möglichkeit, warum die O₂-Aufnahmekapazität der Komplexe sinkt, ist die irreversible Oxidation des Metalls zu Co(III).^[183]

Die Faktoren, welche die Aufnahme von Sauerstoff, Bildung der verschiedenen Addukte und die Reversibilität bestimmen, sind nicht einheitlich und somit nicht einfach darstellbar. [Co^{II}(Salen)] ist in der Lage, Sauerstoff sowohl im Feststoff als auch in Lösung zu chemisorbieren. Zuerst soll die Adduktbildung im Feststoff betrachtet werden.

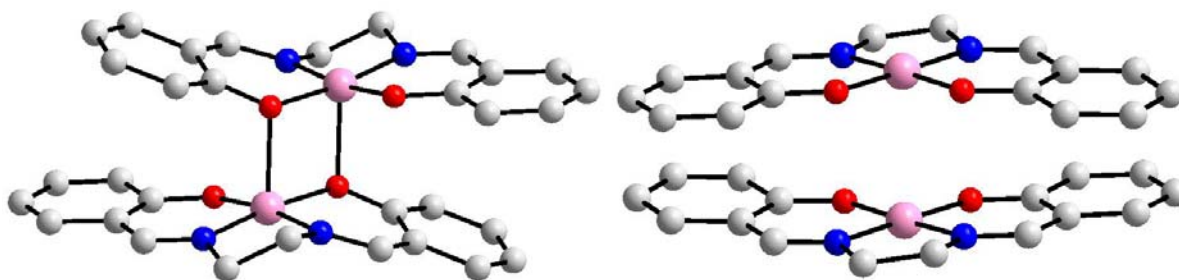


Abbildung 1.18: Kristallstrukturen von [Co^{II}(Salen)]. Links inaktive Form,^[184] rechts aktive Form.^[185]

Entscheidend für die Absorption von Sauerstoff im Festkörper ist die Kristallmodifikation des [Co^{II}(Salen)]. Beide polymorphe Formen können durch Erhitzen im Vakuum oder durch Zerkleinerungsprozesse ineinander überführt werden.^[186] Calvin interpretierte die verschiedenen Absorptionsraten durch das Auftreten von unterschiedlichen Kristallgittern im Festkörper. Die Abstände zwischen den Atomlagen der aktiven Form sorgen dafür, dass Sauerstoff inkorporiert werden kann.^[175] Kristallisation aus Chloroform liefert die Form des [Co^{II}(Salen)] (Abbildung 1.18, rechts), welche fähig ist, aus der Luft Sauerstoff zu absorbieren. Wie man erkennen kann, ist der Komplex im Wesentlichen planar und verfügt im Vergleich zu fünffach koordinierten Cobalt über leicht verkürzte Co-O- und Co-N-Bindungslängen. Die Moleküle sind paarweise übereinander gestapelt, so dass die Cobaltatome zur Deckung kommen, wenn die z-Achse der Blickrichtung entspricht. Aufgrund des großen Abstandes von 3.5 Å können Wechselwirkungen ausgeschlossen werden.^[185] Dagegen besteht die inaktive Variante des [Co^{II}(Salen)] aus zentrosymmetrischen Dimeren [Co^{II}(Salen)]₂, bei denen jeweils ein Sauerstoffatom des Liganden mit einem benachbarten Komplex geteilt wird. Es resultiert eine Pyramide mit tetragonaler Grundfläche, deren axiale Co-O-Bindung

1. EINLEITUNG

2.25 Å beträgt. In Gegensatz zu den planaren Monomeren (Abbildung 1.18, rechts), ist der Ligand in der dimeren Form leicht verzerrt (22.2°).^[184] Die interatomaren Abstände sind bei dieser Modifikation viel kleiner. Daher ist die Diffusion von Sauerstoff durch so genannte „Löcher“ im Kristall und dessen Aufnahme nicht möglich. Des Weiteren ist *Calvin* der Ansicht, dass Aufgrund großer Abstände der einzelnen Moleküle im Festkörper der aktiven Form keine Reorganisation der Struktur nach O₂-Aufnahme nötig ist. Die Desorption kann durch Erhitzen der Komplexe oder Anlegen eines Vakuums erreicht werden.^[175]

In Lösung gestaltet sich die Situation etwas anders. Zum einen ist die Langlebigkeit der Komplexe, bedingt durch oxidative Zerstörungsprozesse, erheblich erniedrigt. Andererseits nimmt vierfach planar koordiniertes d⁷-Co²⁺ in Lösung im Gegensatz zum Festkörper keinen Sauerstoff auf. Es wird zusätzlich eine *Lewis*-Base als fünfter Ligand benötigt, die an das Metall koordiniert und es für die Sauerstoffaufnahme aktiviert. Im Regelfall sind das aliphatische oder aromatische Amine.^[183] Es können aber auch koordinierende Lösungsmittel wie DMF und DMSO oder die Anionen Acetat, Azid und Rhodanid als Aktivatoren fungieren.^[187] Hierbei erzeugt die Koordination einer *Lewis*-Base eine andere Aufspaltung der d-Orbitale. Im quadratisch planaren Fall hält sich das freie Elektron im d_{yz}-Orbital auf.^[188] Da dieses Orbital von π -Symmetrie und verantwortlich für π -Rückbindungsanteile in das π^* -Orbital des Sauerstoffs ist, kann mit diesem keine σ -Bindung zu O₂ formiert werden.^[189] Das ändert sich aber durch zusätzliche axiale Liganden. Der wesentliche Unterschied liegt in einem abgesenkten d_{yz} und einem energetisch hoch liegenden d_{z²}-Orbital, in welchen sich nun das ungepaarte Elektron des *low-spin* d⁷-Kations aufhält. Entlang der z-Achse liegen die freien Koordinationsstellen im Komplex, so dass es jetzt möglich ist, mit Sauerstoff in Wechselwirkung zu treten.^[181]

Die Sauerstoffabsorption wird durch eine negative Reaktionsenthalpie ermöglicht, welche die Folge der neu geknüpften Co-O-O-Bindung und der mit einer Oxidation zu Co³⁺ verbundenen Verkürzung der übrigen Bindungen im Komplex ist. Zudem ist die Reaktionsentropie für den Prozess negativ. Die Abnahme resultiert aus den geringeren Freiheitsgraden der Translation des O₂-Moleküls, wenn es an Cobalt gebunden wird. Ein weiterer Faktor ist die erhöhte Rigidität des Schiff-Basen-Liganden. Dieser wird stärker an das Metall koordiniert, was sich wiederum im Verlust von Rotations- und

1. EINLEITUNG

Vibrationsfreiheitsgraden widerspiegelt.^[190] Die Bereitwilligkeit der Komplexe, mit Sauerstoff zu reagieren, hängt von deren Elektronendichte ab. Diese wird wiederum indirekt durch die *Lewis*-Base gesteuert. Eine stärkere Donorfähigkeit, bedingt durch höhere Elektronendichte am Metall, lässt das Maß an π -Rückbindungsanteilen in der Co-O-Bindung ansteigen, wodurch das Sauerstoffmolekül fester gebunden wird.^[191] *Chen et al.* fanden einen direkten Zusammenhang zwischen der Donorfähigkeit verschiedener Pyridinderivate und der Absorption von Sauerstoff. Bessere Donoren lieferten höhere Sauerstoffaffinität. Elektronenreiche Salen-Liganden in Kombination mit elektronenreichen Aminen erzeugen allerdings nicht zwangsläufig einen Komplex mit einer hohen Oxygenierungsrate.^[183, 190] Sterische Faktoren können bei dem Prozess ebenfalls entscheidend sein. So führen stark gehinderte Basen zu einer geringeren Aktivität. In der Reihe $t\text{-BuNH}_2 > s\text{-BuNH}_2 > n\text{-BuNH}_2$ nimmt die Koordinationsfähigkeit und auch die Reaktivität des resultierenden Cobaltkomplexes gegenüber O_2 zu.^[189] *Huber et al.* unternahmen den Versuch, die durch Cyclovoltammetrie erhaltenen Halbzellenpotentiale $E_{1/2}$ mit der Autoxidation der Komplexe zu korrelieren. Da aber $E_{1/2}$ nur ein Maß für die Energie ist, die wiederum für die Abstraktion eines Elektrons von Co^{2+} benötigt wird, konnten die erhaltenen Daten nur unter Zuhilfenahme sterischer Faktoren interpretiert werden. Komplex **E** (siehe Abbildung 1.19), welcher das positivste Halbzellenpotential aufweist, ist in einer mit Luft gesättigten DMF-Lösung wochenlang stabil, ohne dass eine Oxidation des Co^{2+} -Kerns auftreten würde. Die sterisch anspruchsvollen Substituenten des Diaminspacers wie auch an der 3-Position des Phenylringes (vgl. $t\text{-Bu}$ -Gruppe des Komplexes **E**) verhindern das Andocken von Disauerstoff.

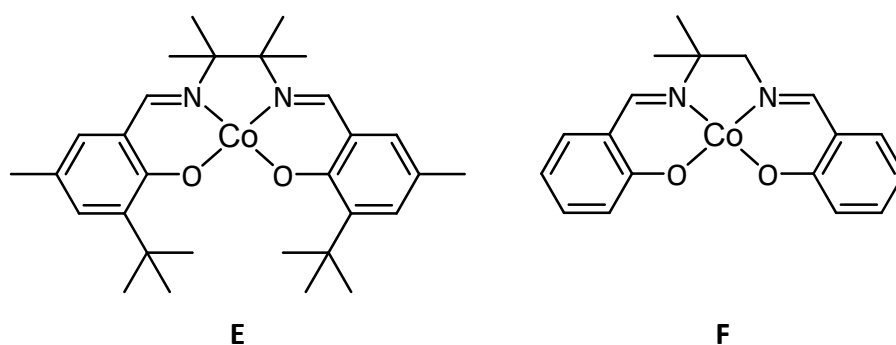


Abbildung 1.19: Zwei Beispiele der von *Huber et al.* untersuchten Komplexe.^[192]

1. EINLEITUNG

Allerdings genügt schon die alleinige Substitution an der Diaminbrücke des Komplexes, um die Komplexe unempfindlicher gegenüber Oxidation zu machen. Komplex **F** ist recht unreaktiv in Bezug auf die O₂-Aufnahme. Im Vergleich mit den Komplexen **E** und **F** ist [Co^{II}(Salen)] ein hoch reaktiver Komplex, da innerhalb von 3 h das chelatisierte Metall unter Bildung eines Peroxokomplexes aufoxydiert wird.^[192] Ähnliche Beobachtungen wurden von *Hirotsu*,^[193, 194] *Bresciani*^[195] und *Calligaris*^[196] gemacht. Unabhängig voneinander untersuchten die Gruppen Cobaltkomplexe mit symmetrisch substituierten Rückgraten. Dabei fiel auf, dass die optisch inaktiven *meso*-Verbindungen Sauerstoff 1000 Mal schneller in einer Pyridin-Lösung aufnehmen als deren C₂-symmetrische Diastereomere. In der dreidimensionalen Darstellung der Komplexe wird ersichtlich, warum *meso*-[Co^{II}(Salbn)] dieses Verhalten aufweist.

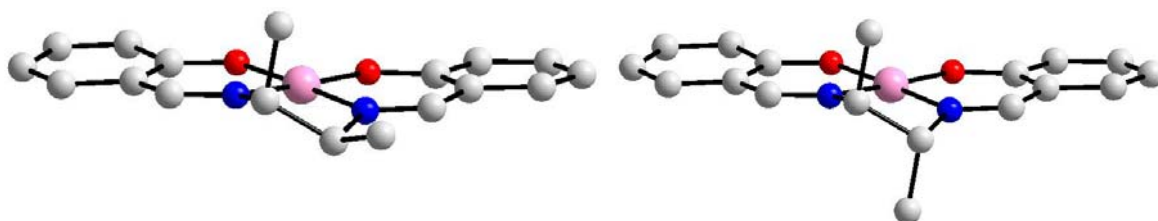


Abbildung 1.20: Die Anordnung der Methylgruppen in [Co^{II}(Salbn)] im Kristall (XRD). Links *meso*-Form; rechts optisch aktive Form.^[196]

Beide Methylgruppen sind in der optisch aktiven Form pseudo-axial angeordnet (Abbildung 1.20, rechts).^[196] Aufgrund ihrer Orientierung ist die Koordination axialer Liganden stark behindert, so dass die Oxidation der Co(II)-Komplexe extrem langsam abläuft. Nach erfolgter Oxidation kann eine Konformationsänderung des Liganden stattfinden, in der die sterische Wechselwirkung zwischen axial angeordneten Liganden und den Methylgruppen minimiert ist. Dabei werden die pseudo-äquatorialen Positionen von letzteren eingenommen. Da aber Co²⁺ in Lösung eher fünf- als sechsfach koordinierte Spezies ausbildet, spielt die mögliche Konformationsänderung bei der Sauerstoffaufnahme eine untergeordnete Rolle, weil beide Konformere der *meso*-Form bei oktaedrischer Koordination sterische Wechselwirkungen hervorrufen.^[193] Bevor es zur Absorption von O₂ kommen kann, muss ein fünfter Ligand in die Koordinationssphäre des Zentralatoms treten.^[183] Diese ist bei *meso*-[Co^{II}(Salbn)] leichter zu realisieren, da die sterische Abstoßung geringer ist.^[193] Abgesehen von sterischen

1. EINLEITUNG

Faktoren ist eine generelle Tendenz beobachtbar, dass die Affinität gegenüber Sauerstoff mit dem Elektronenreichtum des Zentralatoms wächst.^[182, 183, 190, 192]

Abbildung 1.21 beschreibt die zwei gängigen Sauerstoffaddukte des $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$. Abhängig von den Reaktionsbedingungen, werden entweder mononukleare Superoxokomplexe oder peroxid-verbrückte Dimere gebildet.^[186, 197] Bei der Superoxospezies handelt es sich um eine paramagnetische Verbindung, in dem ein Elektronentransfer von dem Cobalt zum Sauerstoff stattgefunden hat.^[186, 192, 197] Experimentell lässt sich dieser Umstand unter anderem mit der EPR-Spektroskopie nachweisen. Würde sich das Elektron am Metall befinden, dann müsste entsprechend dem Kernspin von $7/2$ (Co^{59}) eine Hyperfeinaufspaltung beobachtbar sein. Da aber die Spindichte auf den Superoxoliganden delokalisiert ist, wird dementsprechend diese Aufspaltung nicht konstatiert.^[198]

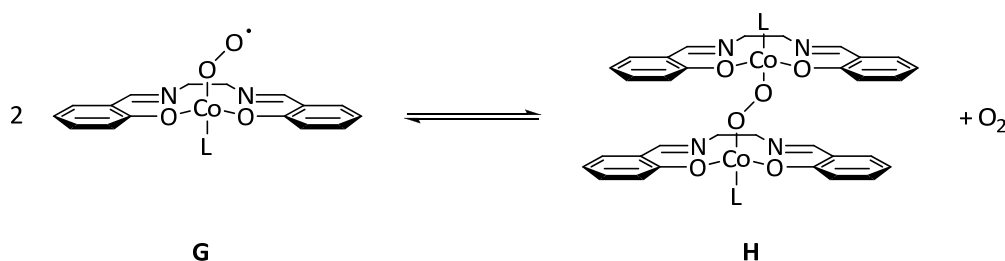


Abbildung 1.21: Gleichgewicht zwischen Superoxo- und μ -peroxo-Komplex.^[198]

Die Lage des in Abbildung 1.21 gezeigten Gleichgewichts wird von verschiedenen Faktoren bestimmt. Erheblichen Einfluss auf die Adduktbildung hat das verwendete Lösungsmittel. Wird der Komplex beispielsweise in einem Lösungsmittel suspendiert und anschließend molekularem Sauerstoff ausgesetzt, dann bildet sich vornehmlich das 2:1-Addukt **H**. Dies gilt im Besonderen für apolare Solventien, in denen die Ausgangsverbindung gut löslich ist. Aufgrund der schlechteren Löslichkeit der Peroxospezies, verglichen mit dem Superoxokomplex, kommt es zur Ausfällung des ersteren. Damit ist ebenfalls die Verschiebung des Gleichgewichtes zur rechten Seite hin verbunden.^[187] *Diemente et al.*^[199] konnten durch Filtration aus einer Pyridinlösung die beiden Sauerstoffkomplexe trennen. Während das Dimer als Feststoff erhalten wurde, verblieb das 1:1-Addukt in Lösung.^[199] In diesem Umstand zeigt sich auch die Konzentrationsabhängigkeit der Sauerstoffaufnahme. Die Bildung des Dimers **H** muss über die Zwischenstufe **G** verlaufen, welche mit einem

1. EINLEITUNG

weiteren Reduktionsäquivalent $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})(\text{L})]$ zum Peroxokomplex abreagiert. Gerade zu Anfang der Reaktion befinden sich große Überschüsse an nicht abreagierten $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ bzw. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})(\text{L})]$ in Lösung, die sofort mit **G** das 2:1-Addukt **H** bilden. Bei niedrigen Oxygenisierungsraten ist dieser Komplex vorherrschend. Erst bei höheren Raten ($> 50\%$) bildet sich das Superoxid ohne dass sofort die Reaktion zur peroxidischen Spezies eintritt.^[198] *Bajdor et al.* untersuchten eingehender die Lage des Gleichgewichts von oxygenierten $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ -Lösungen mittels Raman-Spektroskopie. Dieses kann zum Beispiel durch Erhöhen des O_2 -Partialdrucks oder durch Herabsetzung der Temperatur auf die Seite des Superoxokomplexes verschoben werden.^[200, 201] Gewöhnlich liegen die Temperaturbereiche, in denen die reversible O_2 -Absorption untersucht wird, in einem Fenster von -80 bis $+20\text{ }^\circ\text{C}$. Anhand verschiedener Acacen-Derivate (vgl. Abbildung 1.7, Struktur **B**) verfolgten *Nakamoto et al.* die Verschiebung des Gleichgewichtes von der Superoxo- (-80°C) hin zu der Peroxospezies ($+20\text{ }^\circ\text{C}$).^[202]

Tabelle 1.5: Stöchiometrie einiger Sauerstoffaddukte.^[190]

Komplex	Base	t °C	Stöchiometrie
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$	4-Me-py	0	2:1
		25	2:1
$[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Me-Salen})]$	4-Me-py	25	1:1
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Saltmen})]$	4-Me-py	25	1:1
$[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-F-Salen})]$	4-Me-py	25	2:1
$[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-F-Salophen})]$	4-Me-py	25	2:1
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$	4-Me-py	0	1:1
	DMAP	25	2:1

Ähnliche Ergebnisse werden auch für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ berichtet, das bei tieferen Temperaturen ($0\text{ }^\circ\text{C}$) ein 1:1 und bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ ein 2:1-Addukt bildet (Tabelle 1.5). Welches Sauerstoffaddukt in Lösung überwiegt, hängt von Konzentrations- und Löslichkeitsverhältnissen ab. Hinzu kommen Faktoren wie die irreversible Ligandoxidation. Die Komplexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Me-Salophen})]$ oder $[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-NaSO}_3\text{-Salophen})]$ absorbieren zwar bei 0°C

1. EINLEITUNG

langsam Disauerstoff, erliegen aber irreversibler Ligandoxidation.^[190] Einen anderen Ansatz verfolgten *Schäfer et al.* Von den Eisen-Porphyrinen ist die so genannte „picket fence“-Anordnung bekannt, die durch sterische Hinderung die Bildung von verbrückten Peroxokomplexen unterdrückt.^[203] Diese sollte in den Salen-Komplexen nachgebildet werden, indem das verwendete Diamin im Liganden einen hohen Grad an sterisch anspruchsvollen Substituenten trägt. Jedoch gelang es der Gruppe, ein 1:1-Addukt zu kristallisieren, dass als Diaminbrücke das unverzweigte Ethylendiamin trägt.^[204] Im Gegensatz zur Oxygenierung ist die Abgabe von Sauerstoff leichter zu realisieren. Erhitzen unter N₂^[198] oder im Vakuum ist ebenso erfolgreich wie die Verdünnung durch Zugabe von Benzol oder Chloroform.^[187]

1.7 Verwandte N₂O₂²⁻-Liganden und deren Cobalt(II)-Komplexe

1.7.1 2,9-Bis-(2-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (H₂Bpphen)

Die *Tschitschibabin*-Reaktion ist eine nukleophile Substitutionsreaktion zur Herstellung von 2-Aminopyridinen.^[205] Eine analog verlaufender nukleophiler Angriff auf die *ortho*-Position des Pyridins und dessen Derivaten tritt bei der Umsetzung mit Lithiumorganyle auf, was in der Synthese des Bpphen-Liganden ausgenutzt wird (Abbildung 1.22).^[206]

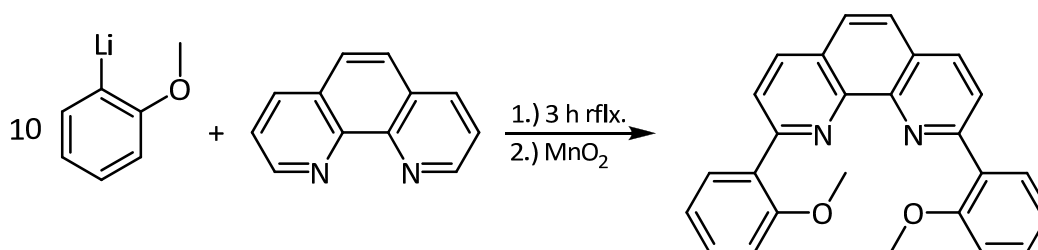


Abbildung 1.22: Synthese von 2,9-Bis-(2-methoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin.^[206]

Im ersten Schritt der Ligandsynthese wird das 1,10-Phenanthrolin mit einem zehnfachen Überschuss an 2-Lithioanisol versetzt und anschließend erhitzt. Falls die Darstellung der

1. EINLEITUNG

lithiierten Spezies mit elementarem Lithium erfolgt, dann sollte vor der weiteren Umsetzung mit 1,10-Phenanthrolin überschüssiges Alkalimetall entfernt werden, weil ansonsten Einbußen in der Ausbeute hingenommen werden müssen. Das MnO_2 dient zur Reoxidation des intermediär gebildeten Dihydroaromaten bzw. formell zur Vernichtung des Abspaltungsproduktes LiH . Im zweiten Schritt erfolgt die Etherspaltung mittels NaSEt (Abbildung 1.23).^[206] Die Ausbeute über zwei Stufen beträgt 59 %.

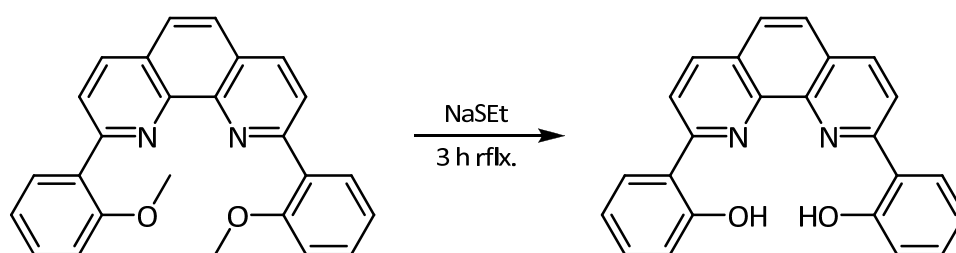


Abbildung 1.23: Synthese von 2,9-Bis-(2-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin.^[206]

Alternativ kann die Synthese der Zwischenstufe 2,9-Bis-(2-methoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin auch mittels *Suzuki*-Kupplung erfolgen (10 Mol% $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, Na_2CO_3 , Toluol, 12 h rflx.).^[207]

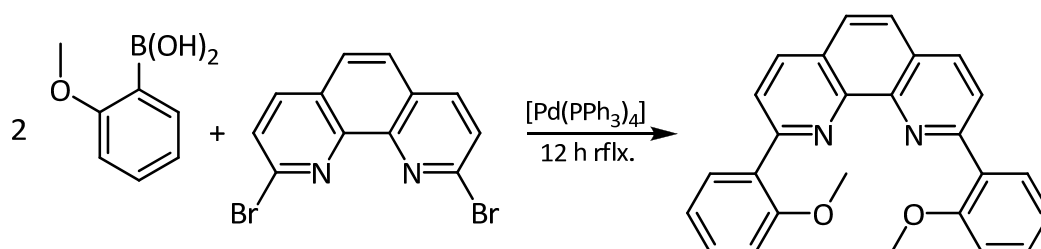


Abbildung 1.24 Alternative Synthese von 2,9-Bis-(2-methoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin nach Lam.^[207]

Die nach Abbildung 1.24 gezeigte Reaktionsführung ist wegen der aufwendigen Darstellung des 2,9-Dibromo-1,10-phenanthrolins nicht attraktiv.^[208]

1.7.2 6,6'-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin (H₂Bpbipy)

Analog zu der Darstellung von H₂Bbphen wurde die literaturbekannte Synthese des Liganden H₂Bpbipy mittels *Tschitschibabin*-Reaktion aus den Bausteinen 2,2'-Bipyridin und 2-Lithioanisol untersucht.^[70] Die Isolierung der Ligandzwischenstufe 6,6'-Bis(2-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin gelang allerdings nicht. Alternative Syntheserouten beinhalten eine C-C-Kupplungsreaktion, um den Liganden aufzubauen (Abbildung 1.25 und 1.26).

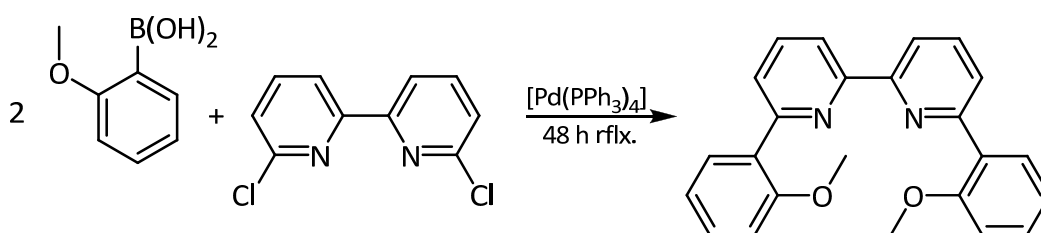


Abbildung 1.25: Synthese von 6,6'-(2-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin.^[209]

Die Kupplung von der in Abbildung 1.25 gezeigten Verbindungen mittels *Suzuki*-Reaktion (10 Mol% [Pd(PPh₃)₄], Na₂CO₃, Toluol/EtOH, 48 h rflx.) erbringt eine Ausbeute von 25 % (Lit.: 69 %).^[209] Aus zeitlichen Gründen konnte die Optimierung der Reaktion nicht erfolgen. Die anschließende Etherspaltung wurde nach dem von *Brinkmann* entwickelten Protokoll durchgeführt (Ausbeute 81 %).^[210] Die Gesamtausbeute über zwei Stufen betrug 20 %.

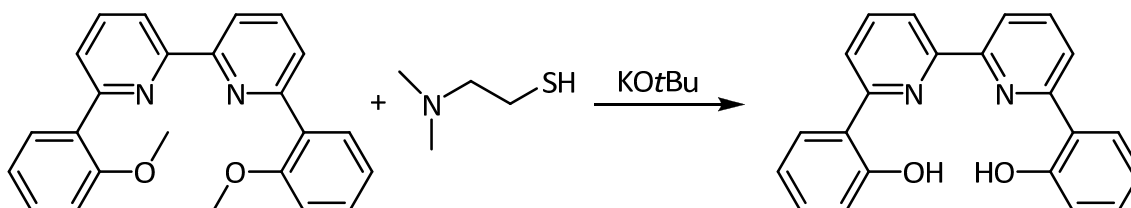


Abbildung 1.26: Synthese von 6,6'-(2-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin.^[210]

1.7.3 Die Cobaltkomplexe der Liganden H₂Bpphen und H₂Bpbipy

Der Komplex [Co^{II}(Bpphen)] ist literaturbekannt.^[70] *Oregon* setzten das [Co^{II}(Bpphen)] in der oxidativen Carboonylierung von Anilin ein.^[70] *Routier et al.*^[206] untersuchten den Komplex auf die Fähigkeit hin, DNA-Stränge zu spalten. Weder der Spinzustand noch die Molekülstruktur des Komplexes wurden vollständig aufgeklärt.

Auch das [Co^{II}(Bpbipy)] wurde als Katalysator in der oxidativen Carbonylierung von Anilin verwendet.^[70] Zudem untersuchten *Chung et al.*^[211] die Einwirkung von CO₂ und Arylhalogeniden auf den elektrochemisch reduzierten Cobalt(I)-Komplex [Co^I(Bpbipy)]⁻. Das Endprodukt der Reaktion sind die korrespondierenden Carbonsäuren. Cyclovoltammetrische Studien weisen darauf hin, dass der durch elektrochemische Prozesse reduzierte Komplex [Co^I(Bpbipy)]⁻ mit Arylhalogeniden unter oxidativer Addition zu [Co^{III}(Bpbipy)(R)] und Cl⁻ reagiert. Auch ein instabiler, anionischer Co(II)-Komplex der Art [Co^{II}(Bpbipy)(R)]⁻ konnte nachgewiesen werden. Dieser zerfällt unter homolytischer Co-R-Bindungsspaltung zu dem Co(II)-Komplex und einem Radikal. Beide Reaktionstypen sind auch von den Cobalt-Salenkomplexen bekannt. Die gleiche Reaktivität des Bipyridin-basierten Komplexes [Co^{II}(Bpbipy)] ist ein starker Hinweis darauf, dass auch dieser als quadratisch planer Komplex mit einer d⁷-low-spin Konfiguration vorliegt. Die Autoren weisen darauf hin, dass wegen der in den aromatischen Liganden integrierten Iminogruppen in [Co^{II}(Bpbipy)] der Komplex eine im Vergleich zu [Co^{II}(Salen)] gesteigerte Hydrolysebeständigkeit aufweist.

1.8 Literaturverzeichnis für Kapitel 1

- [1] S. Cenini, F. Ragaini, *Catalysis by Metal Complexes, Vol. 20*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, **1997**.
- [2] J. H. Sundermeyer, *Scriptum zur Vorlesung: Technische Katalyse*, Marburg, Germany, **2008**.
- [3] R. H. Richter, R. D. Priester, *Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 14*, Wiley-VCH, New York, **1995**.
- [4] H. J. Twitchett, *Chem. Soc. Rev.* **1974**, 3, 209-230.
- [5] A. Jacob, S. Wehrshofen, S. Klein, J. H. Sundermeyer, F. Mei, WO 2009095164 A1, **2009**.
- [6] M. Aresta, E. C. Quaranta, *Chemtech.* **1997**, 32-40.
- [7] B. Hilleman, *Chem. Eng. News* **1993**, 11-20.
- [8] F. Paul, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 269-323.
- [9] H. Tietz, K. Unferverth, K. Schwetlick, *Z. Chem.* **1980**, 20, 411.
- [10] F. J. Weigert, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1316-1319.
- [11] B. K. Nefedov, V. I. Manov-Yuvenskii, S. S. Novikov, *Doklady Chem. (Proc. Acad. Sci. USSR)* **1977**, 234, 347.
- [12] H. Tietz, K. Schwetlick, *Z. Chem.* **1985**, 25, 147.
- [13] L. V. Gorbunova, I. L. Knyazeva, E. A. Davydova, G. A. Abakumov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1980**, 29, 761.
- [14] W. S. Durell, J. H. Bateman, D. S. Weiditich, *Chemtech.* **1978**, 382.
- [15] H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *Carbonylation-Direct Synthesis of Carbonyl Compounds*, Plenum Press, New York, **1991**.
- [16] B. K. Nefedov, V. I. Manov-Yuvenskii, K. O. Khoshdurdyev, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1978**, 27, 99.
- [17] S. B. Halligudi, K. N. Bhatt, N. H. Khan, R. I. Kurashy, K. Venkatsubramanian, *Polyhedron* **1996**, 15, 2093-2101.
- [18] A. Basu, S. Bhaduri, H. Khwaja, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 319, C28-C30.
- [19] S. Cenini, M. Pizzotti, C. Crotti, F. Ragaini, F. Porta, *J. Mol. Catal.* **1988**, 49, 59-69.
- [20] S. Cenini, F. Ragaini, M. Pizzetti, F. Porta, *J. Mol. Catal.* **1991**, 64, 179-190.
- [21] Y. Izumi, Y. Satoh, K. Urabe, *J. Mol. Catal.* **1992**, 72, 37-46.
- [22] M. Harrer, Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [23] S. A. R. Mulla, S. P. Gupte, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.* **1991**, 67, L7-L10.
- [24] A. N. Niyazov, B. K. Nefedov, K. O. Khoshdurdyev, V. I. Manov-Yuvenskii, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1981**, 258, 1120-1123.
- [25] R. Tsumura, U. Takaki, A. Takeshi, DE 2635490, **1977**.
- [26] V. I. Manov-Yuvenskii, B. K. Nefedov, *Russ. Chem. Rev.* **1981**, 50, 470-480.
- [27] S. P. Gupte, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.* **1984**, 24, 197-210.
- [28] J.-S. V. Tang, J.G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 896-898.
- [29] K. Schwetlick, R. Noack, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 395-402.
- [30] S. Oezcan, M. Balci, *Tetrahedron* **2008**, 64, 5531-5540.

- [31] T. W. Leung, B. D. Dombek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 205-206.
- [32] M. Z. A. Badr, M. M. Aly, S. A. Mahgoub, A. A. Attallah, *Rev. Roum. Chim.* **1992**, 37, 489-490.
- [33] D. C. D. Butler, H. C. C. Alper, *Chem. Commun.* **1998**, 2575-2576.
- [34] F. Metz, Fa. Rhone Poulenc, Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [35] M. M. T. Khan, S. B. Halligudi, S. Shukla, Z. A. Shaikh, *J. Mol. Catal.* **1990**, 57, 301-305.
- [36] C. V. Rode, S. P. Gupta, R. V. Chaudhari, C. Pirozhkov, A. L. Lapidus, *J. Mol. Catal.* **1994**, 91, 195-206.
- [37] S. Cenini, C. Crotti, M. Pizzetti, F. Porta, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1243-1250.
- [38] S. B. Halligudi, N. H. Khan, R. I. Kureshy, E. Suresh, K. Venkatsubramanian, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1997**, 124, 147-154.
- [39] V. L. K. Valli, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 3778-3779.
- [40] B. M. Choudary, K. K. Rao, S. D. Pirozhkov, A. L. J. M. C. Lapidus, *J. Mol. Catal.* **1994**, 88, 23-29.
- [41] E. Alessio, G. Mestroni, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 117-127.
- [42] P. Wehman, V. E. Kaasjager, W. G. J. de Lange, F. Hartl, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, 14, 3751-3761.
- [43] P. Wehman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **1996**, 2, 217-218.
- [44] A. Bontempi, E. Alessio, G. Chanos, G. Mestroni, *J. Mol. Catal.* **1987**, 42, 67-80.
- [45] E. Alessio, G. Menstroni, *J. Mol. Catal.* **1984**, 26, 337-340.
- [46] F. Ragaini, S. Cenini, A. Fumagalli, C. Crotti, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 428, 401-408.
- [47] F. Ragaini, C. Cognolato, M. Gasperini, S. Cenini, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 2886-2889.
- [48] H. Alper, K. E. Hashem, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6514-6515.
- [49] K. L. Loh, P. Shieh, Y. S. Chao, T. K. Chuang, US 5008435, **1991**.
- [50] G. Stammann, R. Becker, J. Grolig, H. Waldmann, DE 3130843, **1983**.
- [51] S. Ozaki, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 457-496.
- [52] K. V. Werner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2901-2907.
- [53] K. V. Werner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3947-3957.
- [54] M. Gasperini, F. Ragaini, S. Cenini, E. Gallo, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2003**, 204-205, 107-114.
- [55] M. Gasperini, F. Ragaini, S. Cenini, E. Gallo, S. Fantauzzi, *Appl. Organometal. Chem.* **2007**, 21, 782-787.
- [56] F. Ragaini, M. Gasperini, S. Cenini, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 63-71.
- [57] J. Skupinska, M. Karpinska, L. Wachowski, M. Hofman, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2004**, 82, 311-316.
- [58] P. Wehman, L. Borst, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. von Leeuwen, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 13-21.
- [59] P. Giannoccaro, E. Pannacciulli, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 117, 69-74.
- [60] D. K. Mukherjee, C. R. Saha, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2003**, 193, 41-50.
- [61] V. I. Manov-Yuvenskii, S. L. Kuznetsov, *Zhurnal Prikladnoi Khimii* **1991**, 64, 2480-2489.
- [62] E. Bolzacchini, S. Meinardi, M. Orlandi, B. Rindone, *J. Mol. Catal.* **1996**, 111, 281-287.
- [63] B. Zhu, R. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14460-14461.

- [64] F. Benedini, M. Nali, B. Rindone, S. Tollari, S. Cenini, G. La Monica, F. Porta, *J. Mol. Catal.* **1986**, *34*, 155-161.
- [65] G. Maddinelli, M. Nali, B. Rindone, S. Tollari, S. Cenini, G. La Monica, F. Porta, *J. Mol. Catal.* **1987**, *39*, 71-77.
- [66] H. S. Kim, Y. Kim, J. H. Lee, K. Y. Park, C. S. Chin, *J. Catal.* **1998**, *176*, 264-266.
- [67] D. P. N. Satchell, R. S. C. S. R. Satchell, *Chem. Soc. Rev.* **1975**, *4*, 231-250.
- [68] T. W. Leung, B. D. Dombek, US 5194660 A, **1993**.
- [69] G. Li, L. Chen, J. Bao, T. Li, F. Mei, *Appl. Catal A.: General* **2008**, *346*, 134-139.
- [70] A. Orejón, A. Castellanos, P. Salagre, S. Castellón, C. Claver, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 764-768.
- [71] A. Orejon, A. M. Masdeu-Bulto, P. Salagre, S. Castillon, C. Claver, A. Padilla, B. Almena, F. Serrano, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8032-8036.
- [72] F. Shi, Y. Deng, *J. Catal.* **2002**, *211*, 548-551.
- [73] F. Shi, Y. Deng, *Chem. Commun.* **2001**, 443-444.
- [74] F. Shi, Y. Deng, T. SiMa, H. Yang, *Tet. Lett.* **2001**, *42*, 2161-2163.
- [75] F. Shi, Y. Deng, T.-I. Sima, C. Gong, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **2001**, *22*, 645-647.
- [76] H. Alper, F. W. Hartstock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1141-1142.
- [77] H. Alper, G. Vasapollo, F. W. Hartstock, M. Mlekuz, D. J. H. Smith, G. E. Morris, *Organometallics* **1987**, *6*, 2391-2393.
- [78] P. Toochinda, S. S. C. Chuang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 1192-1199.
- [79] F. Shi, J. Peng, Y. Deng, *J. Catal.* **2003**, *219*, 372-375.
- [80] P. Giannoccaro, N. Ravasio, M. Aresta, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 243-248.
- [81] B. Wan, S. Liao, D. Yu, *Appl. Catal A.: General* **1999**, *183*, 81-84.
- [82] E. H. Jeon, M. D. Nguyen, C. I. Chung, Y. J. Kim, H. S. Kim, M. Cheong, J. S. Lee, *Appl. Catal A.: General* **2007**, *332*, 65-69.
- [83] H. S. Kim, Y. J. Kim, J. Y. Bae, S. J. Kim, M. S. Lah, C. S. Chin, *Organometallics* **2003**, *22*, 2498-2504.
- [84] P. Giannoccaro, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *142*, 81-84.
- [85] H. Alper, G. Vasapollo, F. W. Hartstock, M. Mlekuz, D. J. H. Smith, G. E. Morris, *Organometallics* **1987**, *6*, 2391-2393.
- [86] B. Chen, S. S. C. Chuang, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2003**, *195*, 37-45.
- [87] F. Benedini, G. Galliani, M. Nali, B. Rindone, S. Tollari, *J. Chem. Soc. B, Perkin Trans. 2* **1985**, 1963-1967.
- [88] T. Mizuno, H. Alper, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *121*, 119-122.
- [89] K. Uhlig, *Polyurethan-Taschenbuch*, Carl Hanser Verlag, München, **2006**.
- [90] <http://www.bayercoatings.com> (24.09.2009)
- [91] H.-W. Engels, *GIT Labor-Fachzeitschrift* **2000**, *44*, 1051-1054.
- [92] M. Abla, J.-C. Choi, T. Sakakura, *Green Chem.* **2004**, *6*, 524-525.
- [93] M. Abla, J.-C. Choi, T. Sakakura, *Chem. Commun.* **2001**, 2238-2239.
- [94] A. Baiker, *Appl. Organometal. Chem.* **2000**, *14*, 751-762.
- [95] I. Omae, *Catal. Today* **2006**, *115*, 33-52.
- [96] M. Abla, J.-C. Choiand, T. Sakakura, *Green Chem.* **2004**, *6*, 524-525.
- [97] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 76. Auflage, Lincoln, USA, **1996**.

- [98] C. Baleizao, H. Garcia, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3987-4043.
- [99] <http://www.chemindustry.com> (25.10.2009)
- [100] L. Canali, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 85-93.
- [101] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke, T. Tsumaki, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1933**, *503*, 84-130.
- [102] T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1938**, *13*, 252-260.
- [103] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, Germany, **1991**.
- [104] T. Katsuki, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1996**, *113*, 87-107.
- [105] Z. Li, K. R. Conser, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326-5327.
- [106] K. J. O'Connor, S. J. Wey, C. J. Burrows, *Tet. Lett.* **1992**, *33*, 1001-1004.
- [107] M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5315-5316.
- [108] E. F. DiMauro, M. C. Kozlowski, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3053-3056.
- [109] A. Watanabe, T. Uchida, K. Ito, T. Katsuki, *Tet. Lett.* **2002**, *43*, 4481-4485.
- [110] M. H. Fonseca, E. Eibler, M. Zabel, B. König, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *352*, 136-142.
- [111] Z. Zhuo, Y. Xiaoquan, L. Chen, C. Huilin, H. Xinquan, *Tet. Lett.* **2001**, *42*, 2847-2849.
- [112] K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1420-1450.
- [113] C. M. Che, J. S. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 97-113.
- [114] D. Chatterjee, A. Mitra, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1999**, *144*, 363-367.
- [115] K. Matsumoto, Y. Sawada, B. Saito, K. Sakai, T. Katsuki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 4935-4939.
- [116] L. E. Martinez, J. L. Leighton, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *Am. Chem. Soc.* 1995, 5897, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5897-5898.
- [117] S. E. Schaus, J. Branalt, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 403-405.
- [118] B. Saito, T. A. C. Katsuki, *Int. Ed.*, 2005, *44*, 4600., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4600-4602.
- [119] K. Hamachi, R. Irie, T. Katsuki, *Tet. Lett.* **1996**, *37*, 4979-4982.
- [120] S. Matsui, T. Fujita, *Catal. Today* **2001**, *66*, 63-73.
- [121] Y. Nakayama, H. Bando, Y. Sonobe, T. Fujita, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2003**, *213*, 141-150.
- [122] G. Hilt, C. Walter, P. Bolze, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1241-1247.
- [123] G. Hilt, P. Bolze, M. Heitbaum, K. Hasse, K. Harms, W. Massa, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2018-2026.
- [124] Y. Tamura, T. Uchida, T. T. L. Katsuki, *Tet. Lett.* **2003**, *44*, 3301-3303.
- [125] B. Saito, T. Katsuki, *Tet. Lett.* **2001**, *42*, 3873-3876.
- [126] G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 6618-6639.
- [127] T. Fukuda, T. S. Katsuki, *Synlett* **1995**, 825-827.
- [128] Y.-M. Shen, W.-L. Duan, M. Shi, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *14*, 3080-3089.
- [129] D. Delledonne, F. Rivetti, U. Romano, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, C15-C19.
- [130] S.-W. Chen, R. B. Kawthekara, G.-J. Kim, *Tet. Lett.* **2007**, *48*, 297-300.
- [131] J. J. Chapman, C. S. Day, M. E. Welker, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *12*, 2273-2282.
- [132] J. D. McGilvra, V. H. Rawal, *Synlett* **2004**, 2440-2442.
- [133] R. Shen, C. T. Lin, E. J. Bowman, B. J. Bowman, J. B. J, J. A. Porco, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7889-7901.
- [134] H. Sharghi, M. A. Nasser, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 137-142.

- [135] S. Peukert, E. N. Jacobsen, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1245-1248.
- [136] B. Gaspar, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 4519-4522.
- [137] K. Maruyama, T. Tsutsui, H. Shiosaki, Y. Fujii, A. Nishinaga, *React. Kinet. Lett.* **1993**, *49*, 1-6.
- [138] A. Nishinaga, H. Yamato, T. Abe, K. Maruyama, T. Matsuura, *Tet. Lett.* **1988**, *29*, 6309-6312.
- [139] D. A. Annis, E. N. J. A. C. S. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4147-4154.
- [140] L. Saussine, E. Brazi, A. Robine, H. Mimoun, J. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3534-3540.
- [141] A. S. Amarasekara, A. R. Okia, I. McNeala, U. Uzoeziea, *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1132-1136.
- [142] K. Kervinen, H. Korpi, J. G. Mesu, F. Soulimani, T. Repo, B. L. Rieger, M. Weckhuysen, B. M., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *13*, 2591-2599.
- [143] V. B. Sharma, S. L. Jain, B. Sain, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, *212*, 55-59.
- [144] H. J. Duchstein, *Arch. Pharm.* **1987**, *320*, 460-464.
- [145] K. Sakata, Y. Tachifuji, M. Hashimoto, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1990**, *20*, 901-908.
- [146] R. J. Achard, L. A. Clutterbuck, M. North, *Synlett* **2005**, *12*, 1828-18470.
- [147] N. S. Venkataramanan, G. Kuppuraj, S. Rajagopal, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1249-1268.
- [148] K. Matsumoto, B. Saito, T. Katsuki, *Chem. Commun.* **2007**, 3619-3627.
- [149] A. W. Kleij, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 193-205.
- [150] I. L. Smith, M. Bayliss, *J. Org. Chem.* **1941**, *6*, 437-442.
- [151] J. C. Duff, E. J. Bills, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1987.
- [152] W. E. Truce, *Org. React.* **1957**, *9*, 37-72.
- [153] N. N. Crounse, *Org. React.* **1949**, *5*, 290-301.
- [154] H. Wynberg, E. W. Meijer, *Org. React.* **1982**, *28*, 1-36.
- [155] V. Franzen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1956**, *600*, 109-114.
- [156] A. Vilsmeier, A. Haack, *Chem. Ber.* **1927**, *60*, 119-122.
- [157] T. P. Yoon, E. N. Jacobson, *Science* **2003**, *299*, 1691-1693.
- [158] K. Migita, M. Iwaizumi, T. Isobe, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4228-4232.
- [159] C. Srivnavit, D. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4447-4449.
- [160] C. Daul, C. W. Schl pfer, A. von Zelewsky, *Struct. Bond.* **1979**, *36*, 129-171.
- [161] K. Kervinen, Dissertation, University of Helsinki **2005**.
- [162] C. Floriani, M. Puppis, F. Calderazzo, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 209-223.
- [163] P. Thu ry, J. Zarembowitch, A. Michalowicz, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 851-855.
- [164] A. Bigotto, G. Costa, G. Menstroni, G. Pellizer, A. Puxeddu, E. Reisenhofer, L. Stefani, G. Tauzher, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1970**, *4*, 41-49.
- [165] A. von Zelewsky, H. Fierz, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 977-980.
- [166] M. A. Hitchmann, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1985-1993.
- [167] M. A. Brimble, D. D. Rowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 978-979.
- [168] G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, A. R. Zanari, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3469-3475.
- [169] F. Arena, C. Floriani, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 183-184.
- [170] G. Costa, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *30*, 335-352.

- [171] C. Floriani, G. Fachinetti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 615-616.
- [172] L. H. Vogt, H. M. Faigenbaum, S. E. Wiberley, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 269-277.
- [173] A. Werner, A. Mylius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1898**, 16, 245-267.
- [174] M. Calvin, R. H. Bailes, W. K. Wilmarth, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2254-2256.
- [175] C. H. Barkelew, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2257-2262.
- [176] W. K. Wilmarth, S. Aranoff, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2263-2266.
- [177] M. Calvin, C. H. Barkelew, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2267-2273.
- [178] E. W. Hughes, W. K. Wilmarth, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2273-2278.
- [179] O. L. Harle, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2612-2618.
- [180] R. H. Bailes, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1886-1893.
- [181] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 29-38.
- [182] S. Park, V. K. Mathur, R. P. Planalp, *Polyhedron* **1998**, 17, 325-330.
- [183] D. Chen, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1026-1030.
- [184] S. Brückner, M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 1671-1674.
- [185] W. P. Schäfer, R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 1675-1682.
- [186] R. D. Jones, D. A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 139-179.
- [187] C. Floriani, F. Calderazzo, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 946-953.
- [188] K. Migita, C. T. Migita, M. Iwaizumi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1195-1201.
- [189] M. J. Carter, D. P. Rillema, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 392-400.
- [190] D. Chen, A. E. Martell, Y. Sun, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2647-2652.
- [191] K. Sakata, I. Murase, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 64, L239-L241.
- [192] A. Huber, L. Müller, H. Elias, R. Klemmt, M. Valko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1459-1467.
- [193] M. Hirotsu, M. Kojima, K. Nkakjima, S. Kashino, Y. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 2549-2557.
- [194] M. Hirotsu, M. Kojima, K. Nkakjima, S. Kashino, Y. Yoshikawa, *Acta Cryst. Sec. C* **2004**, C60, m431-m432.
- [195] N. Bresciani, M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 498-502.
- [196] M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 419-424.
- [197] E. C. Niederhoffer, J. H. Timmons, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **1984**, 84, 137-203.
- [198] C. Busetto, C. Neri, N. Palladino, E. Perotti, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 129-132.
- [199] D. Diemente, B. M. Hoffmann, F. Basolo, *Chem. Commun.* **1970**, 467-468.
- [200] K. Bajdor, K. Nakamoto, H. Kanatomi, I. Murase, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 82, 207-210.
- [201] E. V. Rybak-Akimova, W. Otto, P. Deardorf, R. Roesner, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2746-2753.
- [202] K. Nakamoto, Y. Nonaka, T. Ishiguro, M. W. Urban, M. Suzuki, M. Kozuka, Y. Nishida, S. Kida, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3386-3391.
- [203] A. Dedieu, M.-M. Rohmer, A. Veillard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5789-5800.
- [204] W. P. Schaefer, B. T. Huie, M. G. Kurilla, S. E. Ealick, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 340-344.
- [205] R. Shepherd, J. L. Fedrick, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1965**, 4, 145-423.
- [206] S. Routier, V. Joanny, A. Zapparucha, H. Vezin, J.-P. Catteau, J.-L. Bernier, C. Bailly, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. 2* **1997**, 863-868.
- [207] F. Lam, K. Shing Chan, B.-J. Liu, *Tet. Lett.* **1995**, 36, 6261-6262.
- [208] F. Fahrenkrug, Christian Alberechts-Universität, Kiel **2003**.

1. EINLEITUNG

- [209] S. M. Couchman, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2633-2640.
- [210] C. Brinkmann, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2007**.
- [211] W.-H. Chung, P. Guo, K.-Y. Wong, C. P. Lau, *J. Electroan. Chem.* **2000**, *486*, 32-39.

2 AUFGABENSTELLUNG

Die Verfahren der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol bzw. oxidativen Carbonylierung von Aminen mittels Cobaltkomplexen haben sich als viel versprechende Alternativen zu den gängigen Edelmetall-basierten Katalysatorsystemen herausgestellt. Die Vorarbeiten hierzu wurden von *F. Mei* in der eigenen Arbeitsgruppe geleistet. Mit dem preisgünstigen Katalysator $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ werden in beiden Fällen (Redoxcarb., ox. Carb.) die aromatischen Startmaterialien ohne Zusatz von halogenidhaltigen Promotoren bei Selektivitäten von bis zu 91 % vollständig umgesetzt. Die Katalysatorkonzentration beträgt in beiden Fällen 2 Mol%, wobei sich diese Angabe bei der Redoxcarbonylierung auf eingesetztes Nitrobenzol bezieht.

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollten neue Liganden synthetisiert und deren Co(II) -Komplexe in beiden Katalysen auf ihre katalytische Aktivität getestet werden. Hierbei sollten beispielsweise Liganden mit N_3O_1^- - oder $\text{N}_1\text{O}_2^{2-}$ -Motiven in Form ihrer Co(II) -Komplexe eingesetzt werden.

Ein Hauptziel bestand in der Synthese und Charakterisierung neuer bzw. noch nicht in der Katalyse verwendeter $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Liganden. Dabei sollten die literaturbekannten Schiff-Basenliganden gezielt substituiert werden, um diese beispielsweise widerstandsfähiger gegenüber Hydrolyse oder Oxidation durch Luftsauerstoff zu machen.

Durch Einbindung der Azomethineinheit des Salens in azaaromatische Liganden sollte diese gegenüber Hydrolyse durch das Zwangsweise anfallende Nebenprodukt Wasser geschützt werden. Abbildung 2.1 zeigt die neuartigen Zielverbindungen, die durch organische Heterozyklensynthese, Untersuchungen zur Koordinationschemie und schließlich zu ihrer katalytischen Aktivität bearbeitet und erschlossen werden sollten.

2 AUFGABENSTELLUNG

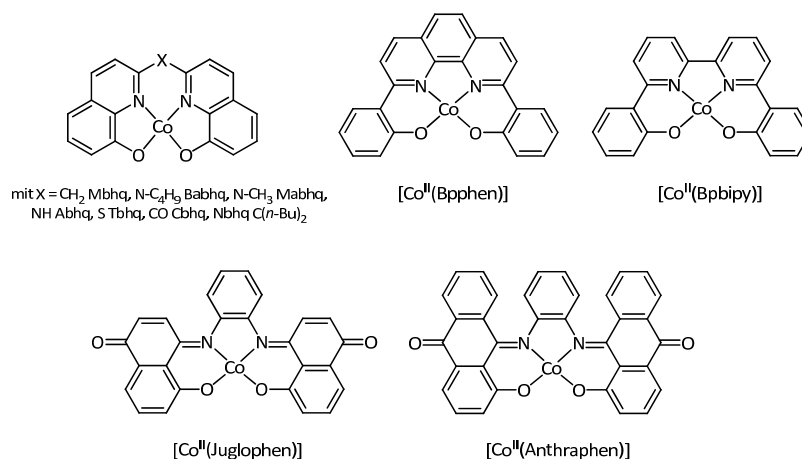


Abbildung 2.1: Im Vergleich zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ hydrolysestabilere Komplexe.

Schließlich galt es, die Untersuchungen auf dreizählige $\text{O}^-\text{N}^-\text{O}^{2-}$ -Liganden auszuweiten. Beispielhaft seien die folgenden Ligandmotive genannt.

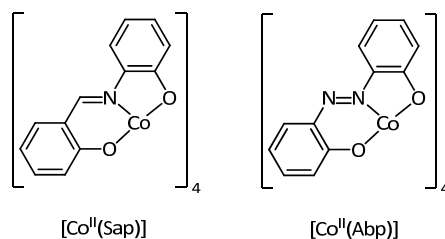


Abbildung 2.2: Komplexe mit $\text{O}^-\text{N}^-\text{O}^{2-}$ -Ligandmotiv.

Ein großer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuer redoxaktiver N_2O_2 -Liganden, die aus dem natürlich vorkommenden Juglon aufgebaut werden.

3 DIE ERGEBNISSE DER REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

3.1 Allgemeine Bemerkungen zu den Katalysestudien

Die Einträge in den folgenden Abbildungen oder Tabellen werden nach einer festgelegten Prozedur erhalten. Es werden jeweils drei Katalyseexperimente pro Katalysator in drei Autoklaven parallel durchgeführt. Anschließend wird jede einzelne Probe gaschromatographisch analysiert. Die Abweichung der Werte in den einzelnen Chromatogrammen eines Autoklavenansatzes darf nicht mehr als drei Prozent betragen, bevor ein Durchschnittswert ermittelt wird. Hierfür werden mindestens vier Werte herangezogen. Im Anschluss erfolgt die Mittelwertbildung aus den gewonnenen Daten der drei Autoklavenexperimente. Sollten größere Abweichungen zwischen den Werten der einzelnen Autoklavenexperimenten auftreten, so wird das Katalyseexperiment erneut durchgeführt, bis eine Mittelwertbildung aus mindestens drei Werten erfolgen kann. Zur Verifizierung der Ergebnisse werden neben der Kalibration, die aus der Messung einer Standardprobe besteht (siehe Experimentalteil), wöchentlich drei Autoklavenreaktionen mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ als Standardkatalysator durchgeführt.

Zur Berechnung des Umsatzes einer Autoklavenreaktion wird aus dem Gaschromatogramm das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial (Anilin, Nitrobenzol) quantifiziert und von dem Anfangswert subtrahiert. Die Ausbeute an Produkt wird anhand des Produktpeaks im Chromatogramm errechnet. Aus Umsatz und Ausbeute wird schließlich die Selektivität bestimmt.

Alle angegebenen Zahlenwerte in den Tabellen für Ausbeuten, Selektivitäten und Umsätze beziehen sich auf die Gesamtsumme der eingesetzten aromatischen Verbindungen (Anilin, Nitrobenzol). Die Katalysatorkonzentration bezieht sich in der Regel auf die Menge an eingesetztem Nitrobenzol, damit eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den Versuchen mit bzw. ohne Anilinzusatz gegeben ist. Bei Zusatz von 200 Mol% Anilin verringert sich die Katalysatorkonzentration, bezogen auf die Summe der aromatischen Ausgangsstoffe

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

entsprechend Tabelle 3.1. Deshalb können Umsätze in vielen Fällen zwei Werte in Bezug auf die Katalysatorkonzentration gefunden werden. Der eine gibt das Verhältnis von Nitroaromat zu Katalysator ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}}$) wieder, was aber bei Anilinzusatz nicht der wahren Konzentration entspricht. Dieser wird durch das Verhältnis ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}}$) gekennzeichnet.

Tabelle 3.1: Umrechnung der Katalysatorkonzentration für die Redoxcarbonylierung bei einem Verhältnis von $n_{\text{NB}}/n_{\text{AN}} = 1:2$.

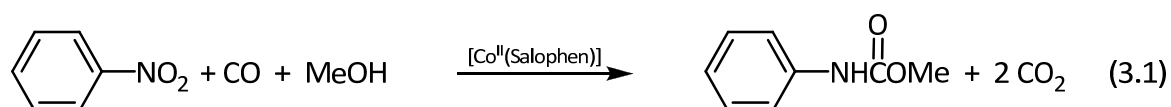
Eintrag	$n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}}$ in Mol%	$n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}}$ in Mol%
1	0.50	0.17
2	1.00	0.34
3	2.00	0.67
4	5.00	1.67
5	10.0	3.34

n = Stoffmenge, AN = Anilin, NB = Nitrobenzol.

Sämtliche Reaktionsbedingungen wie verwendeter Druck, Katalysator und Katalysatorkonzentration, Cokatalysator und Cokatalysatorkonzentration, Lösungsmittel, Reaktionszeit und Temperatur sind als Textbaustein jeweils unter den Graphen oder Tabellen angegeben.

3.2 Die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol

Die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol mittels Cobaltkomplexen (z. B. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$) läuft im Vergleich zu der Redoxcarbonylierung recht langsam ab (Gleichung 3.1).



3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Bei geringen Katalysatorkonzentrationen von 0.5 Mol% ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1/200$) können selbst nach sieben Stunden 95 % des Eduktes isoliert werden. Als saurer Cokatalysator wird der Reaktion eine dem Katalysator äquivalente Menge (0.5 Mol%) *p*-Toluolsulfonsäure beigelegt (Tabelle 3.2). Eine deutliche Verbesserung des Ergebnisses kann mit höheren Katalysatorkonzentrationen (2 Mol%) erreicht werden.

Tabelle 3.2: Die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol.

Eintrag	Kat.-Konz. [Mol%]	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	0.5	5	40	2
2	2.0	48	88	42

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, Katalysator = $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Nitrobenzol.

Unter optimierten Versuchsbedingungen (Zusatz von 200 Mol% Anilin) können in der vergleichbaren Zeitspanne bei vollen Umsatz der aromatischen Edukte knapp 91% MPC detektiert werden (siehe Kapitel 3.4.4).

3.3 Optimierung der Reaktionsparameter der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol

3.3.1 Der Einfluss von Anilin auf die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol

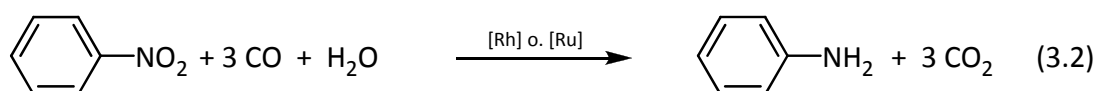
Anilin wird oft als Nebenprodukt der reduktiven Carbonylierung angesehen. Eine gängige Meinung ist, dass dieses durch Protonierung etwaiger Metall-Imido-Intermediate entsteht.^[1, 2] Als Protonenquelle können entweder ein saurer Cokatalysator^[1] oder Spuren von Wasser dienen.^[3-9] Dagegen wurde von Nomura^[10] molekularer Wasserstoff als

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Protonenquelle ausgeschlossen, welcher wiederum aus Wasser und Kohlenmonoxid durch den Wassergas-Shift gebildet wird.

Andere Katalysatoren der reduktiven Carbonylierung, wie etwa $[\text{Ru}_3\text{CO}_{12}]^{[11, 12]}$ oder $[\text{Ru}_6\text{CO}_{16}]^{[12, 13]}$, können nicht nur für die Darstellung von Carbamaten, sondern auch der korrespondierenden Amine genutzt werden (Gleichung 3.2). Allerdings muss noch zusätzlich H_2 oder Wasser im Reaktionsmedium vorhanden sein.^[11-13] In mechanistischen Betrachtungen werden für die Reduktion zu den Aminen Imido-Zwischenstufen diskutiert, die anschließend hydriert oder protoniert werden.^[14]

Alessio et al.^[12] publizierten 1984 diverse Rhodium- und Rutheniumcarbonyle, die durch neutrale, zweizählige *N*-Chelatliganden für die Reduktion von Nitrobenzol in Methanol unter einer CO-Atmosphäre aktiviert werden (Gleichung 3.2).



Eine andere Produktverteilung wurde mit denselben Katalysatoren durch Zusatz von Ammoniumchloriden erhalten. Anstelle von Anilin produzierten die Katalysatoren nun fast ausschließlich Methyl-*N*-phenylcarbamate.^[12]

Auch *Wehmann et al.*^[15] konnten ein ähnliches Verhalten für ihre Palladiumkatalysatoren feststellen. Die Produktverteilung zwischen Anilin und Carbamat konnte direkt über eingeführte Substituenten am Liganden des Katalysators $[\text{Pd}(\text{phen})_2(\text{OTf})_2]$ (OTf = Triflat) gesteuert werden. Ein Chloratom in der 4 und 4'-Position des 1,10-Phenanthrolinliganden hat die Reduktion von Nitrobenzol mit dem Endprodukt Anilin zur Folge. In diesem Versuch konnte kein Carbamat detektiert werden. Andere Substituenten (H, Me, OMe, NMe₂) in der 4 und 4'-Position führen zu einer inversen Produktverteilung. Anilin wurde jetzt nur noch in Spuren gebildet, Hauptprodukt war MPC.^[15]

Gargulak et al.^[16] konnten Anilin als Intermediat der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol mittels des Katalysators $[\text{Ru}(\text{dppe})(\text{CO})_3]$ nachweisen. Als Reaktionsmechanismus wurde die Reduktion zu Anilin und dessen anschließende Carbonylierung formuliert. Der zweite Schritt wäre eine oxidative Carbonylierung des

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Anilins.^[14] Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus der hier vorgestellten Redoxcarbonylierung mittels Cobaltkomplexen geht von einem analogen Verlauf aus.

Auch der promovierende Effekt von Anilin, welcher bei $[\text{Ru}_3\text{CO}_{12}]$,^[17, 18] $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}][\text{Rh}(\text{CO})_4]/3$ 2,2'-bipy^[19] oder $([\text{Pd}]/\text{phen}/\text{H}^+)^{[1]}$ gefunden wurde (siehe Einleitung), kann als indirekter Nachweis für ein Anilinintermediat angesehen werden.^[14] Interessanterweise fand *Nomura*^[10], dass sich auch ein Aminzusatz (Diethylamin, Diisopropylamin, Piperidin) positiv auf die Reaktionsrate der Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin auswirkt. Das Verhältnis von $n_{\text{Amin}}/n_{\text{NB}}$ beträgt 0.003.

Falls ein Anilinzusatz zuträglich für die Carbonylierung von Nitrobenzol ist, so könnte dies nach *Paul*^[14] als Hinweis auf eine Imido-Metall-Spezies dienen, da die Reduktion von Nitrobenzol zum Amin oftmals über Imidokomplexe läuft.

In einer eigenen Versuchreihe wurde daher der Einfluss von Anilin untersucht und dessen Anteil in den Experimenten kontinuierlich 0 Mol% bis auf 500 Mol% gesteigert (Abbildung 3.1). Die Katalysatorkonzentration, bezogen auf $n_{\text{NB}} + n_{\text{AN}}$, ist in diesem Screening nicht konstant, da in den Versuchen durch die Variation des Anilinateils unterschiedliche Mengen an aromatischen Ausgangsverbindungen verwendet wurden. Zur Vergleichbarkeit mit anderen Graphen muss daher das Verhältnis $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}}$ herangezogen, weil dieses unverändert blieb. Das Kontrollexperiment (Abbildung 3.1, Startpunkt links) beweist, dass die Reaktion bei 0.5 Mol% Katalysatorkonzentration ohne Anilinzusatz sehr langsam abläuft. Die kontinuierliche Zunahme der Anilinkonzentration bis auf 200 Mol% gipfelt in dem besten Ergebnis dieser Testreihe. Im Vergleich zu dem Kontrollexperiment werden der Umsatz sowie die Carbamatausbeute um knapp 50 Prozentpunkte gesteigert. Einhergehend mit dieser Beobachtung ist der nun mit 96 % hochselektive Verlauf der Katalyse. Alle drei Kurven durchlaufen an diesem Punkt das Maximum. Bei noch größeren Anilinbeimengungen sinken die Werte drastisch ab. Zeitgleich wird auch ein höherer Anteil der Nebenprodukte Azobenzol und *N*-Methylanilin beobachtet. Normalerweise bewegt sich der Anteil dieser Stoffe in der Größenordnung von maximal 1 %. Ab 300 Mol% Anilin werden jeweils über 2 % dieser Nebenprodukte detektiert. Die Auswertung der Datenreihe legt folgenden Schluss nahe: bei geringen oder nicht vorhandenen Anilinkonzentrationen scheint sich eine Induktionsperiode zu ergeben, die mit der langsamen Nitrobenzolreduktion unter den

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

gegebenen Bedingungen begründet werden kann. Folglich muss zuerst für eine stationäre Konzentration des intermediär gebildeten Anilins gesorgt werden, bevor die Reaktion hinreichend schnell abläuft.

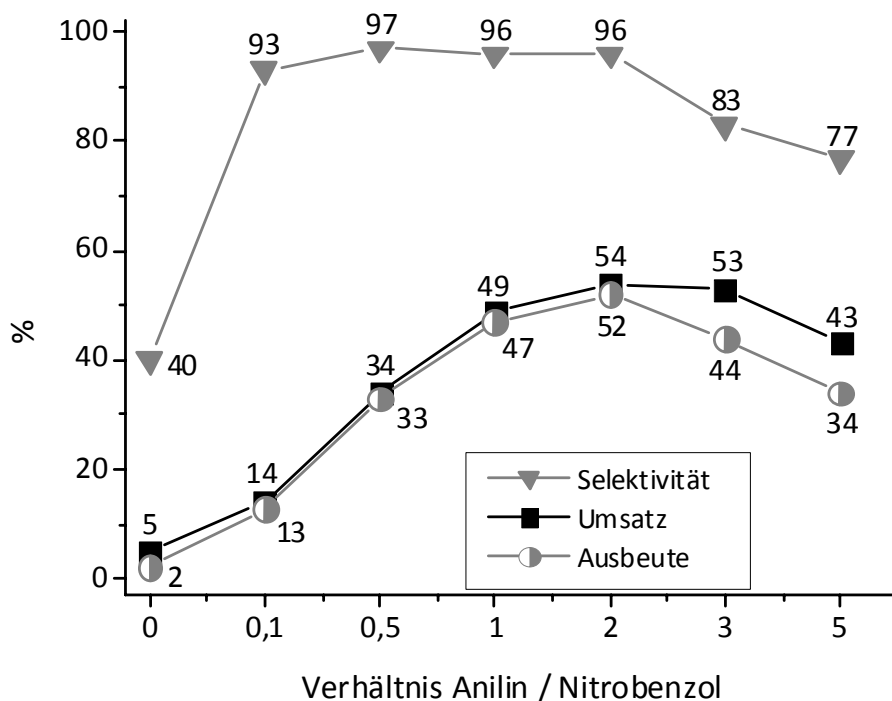


Abbildung 3.1: Der Einfluss von Anilin auf die Carbonylierung von Nitrobenzol.^[20] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf das eingesetzte Anilin und Nitrobenzol. Reaktionsbedingungen: $T = 170\text{ °C}$, $p = 50\text{ bar CO}$, $t = 7\text{ h}$, Katalysator = $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, Cokatalysator = p -Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$.

Der Verlauf der Kurven aus Abbildung 3.1 ist daher ein starker Hinweis auf die Nitroaromatenreduktion mit anschließender Carbonylierung von Anilin. Um bei Anilinzusatz herauszufinden, von welchem Edukt (AN oder NB) der aromatische Teil im Produkt herrührt, setzten die Arbeitsgruppen um *Lee*^[21] oder *Skupinska*^[22] substituierte Derivate ein. Während *Lee et al.*^[21] d_5 -Nitrobenzol als Substrat verwendeten und d_5 -Anilin nachweisen konnten, setzten *Skupinska*^[22] neben Nitrobenzol noch 3-Chloranilin ein. In diesem Fall verlief der Nachweis der Reduktion indirekt. Es wurde nicht das entstehende Anilin nachgewiesen, sondern der aus diesem gebildete *N,N'*-Diphenylharnstoff. DPU ist ein häufiger Begleiter der Carbonylierungsreaktionen von Amino- oder Nitroverbindungen.^[23-25] Theoretisch können nach *Skupinska*^[22] drei Harnstoffderivate beobachtet werden.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

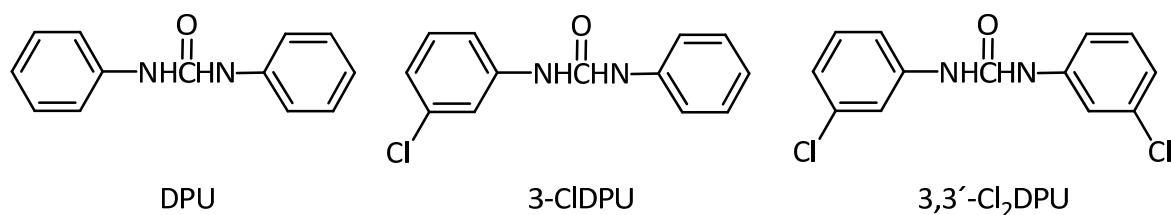
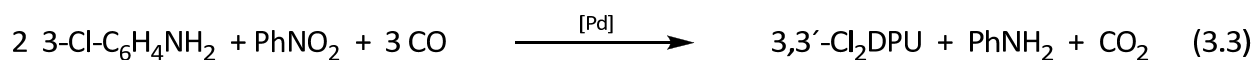


Abbildung 3.2: Die drei realisierbaren Harnstoffderivate nach *Skupinska*.^[22]

Zu Anfang der Versuche wurden hauptsächlich 3,3'-Dichloro-*N,N'*-Diphenylharnstoff (3,3'-Cl₂DPU) und Spuren von Anilin sowie 3-ClDPU detektiert. Dieses Ergebnis ist der Nachweis für die Carbonylierung von 3-Chloroanilin (zum Harnstoff) mit Nitrobenzol als Oxidationsmittel. Das zusätzlich gebildete unsubstituierte Anilin ist ein Indikator für die Reduktion des Nitrobenzols.^[22]



Würde die Reaktion nicht über die Zwischenstufe Anilin verlaufen, dann dürfte nur das unsubstituierte Harnstoffderivat entstehen.^[22]

Um mögliches Anilinintermediat in der Carbonylierung von Nitrobenzol mittels [Co^{II}(Salophen)] ausschließen zu können, wurde in zwei eigenen, unabhängigen Experimenten jeweils eine Substratkomponente (AN oder NB) gegen ihr *para*-methylosubstituiertes Derivat ausgetauscht. Es wurde dabei mit dem optimalen Verhältnis von $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$ Anilin gearbeitet. Als Katalysator wurde [Co^{II}(Salophen)] in einer Konzentration von $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$ verwendet. Da auch das Amins substrat in diese Angabe einbezogen werden muss, erniedrigt sich daher die Gesamtkatalysatorkonzentration auf 1:600. Die angegebenen Ausbeuten, Selektivitäten und Umsätze in Tabelle 3.3 beziehen sich auf beide Edukte. Folglich können nach Gleichung 3.4 zwei Carbamate erhalten werden, die sich in den berichteten Werten der Ausbeute (Tabelle 3.3) wiederfinden.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

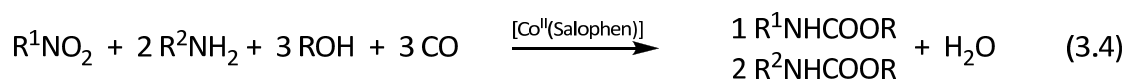


Tabelle 3.3. Verwendung von *p*-Toluidin anstelle von Anilin oder 4-Nitrotoluol anstatt von Nitrobenzol als Edukte der Redoxcarbonylierung.

Eintrag	Edukte	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausbeute [%]
1	<i>p</i> -Tol-NO ₂ / AN	75	77	58
2	NB / <i>p</i> -Tol-NH ₂	80	89	71
3	NB / AN	54	96	52

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, Katalysator = [Co^{II}(Salophen)], n_{Kat}/n_{NB} = 1:200, n_{Kat}/n_{NB+AN} = 1:600, n_{AN}/n_{NB} = 2:1, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, n_{Kat}/n_{Cokat} = 1:1, n_{MeOH}/n_{NB} = 25:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf die gesamten Mole der eingesetzten Anilino- und Nitroderivate.

Zum Vergleich sind in Eintrag 3 nochmals die Werte der Carbonylierung ohne Verwendung der substituierten Verbindungen (AN und NB) gelistet. Wird eine aromatische Komponente gegen das jeweilige *para*-Methylderivat ausgetauscht, dann resultiert ein starker Anstieg des Umsatzes, welcher leider auch mit einem Abfall der Selektivität verbunden ist. Für den Rückgang der Selektivität sind wahrscheinlich elektronische Gründe verantwortlich, da ein elektronenreicheres Amin leichter der Oxidation zu chinoiden oder polymeren Verbindungen unterliegt. Die gesteigerte Reaktionsrate bei Verwendung von *p*-Toluidin im Vergleich zu Anilin kann mit dessen Nukleophilie erklärt werden. Es kann beispielsweise durch Angriff auf ein metallorganisches Intermediat (Carbamoylkomplex) schneller Harnstoff eliminieren. Viel interessanter aber ist in diesem Zusammenhang das Auftreten zweier verschiedener Anilinderivate bzw. Produkte (siehe Tabelle 3.4, die Orientierung erfolgt an den Einträgen nach Tabelle 3.3). Nach Abbruch der Reaktion können bei Einsatz von *p*-Methylnitrobenzol als Substrat fünf Prozent des korrespondierendenamins gefunden werden (Eintrag 1). Die Verteilung im Produkt entspricht der Stöchiometrie der Edukte aus Gleichung 3.4. Es werden gemäß der Erwartung ungefähr zwei Anteile MPC zu einem Teil substituierten Derivat MTC gefunden. Der erhaltene Wert von 2.6 könnte ein Hinweis darauf sein, dass die Reduktion von *p*-Tol-NH₂ zu MTC im Vergleich zu der Reduktion des Anilin-Intermediates zu dem Produkt MPC bzw. MTC langsam, d. h. geschwindigkeitsbestimmend, ist.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Tabelle 3.4: Verteilung der methylsubstituierten Derivate (Ergänzung zu Tabelle 3.3).

Eintrag	AN [%]	<i>p</i> -AN [%]	NB [%]	<i>p</i> -NB [%]	$n_{\text{MPC}}/n_{\text{MTC}}$	$n_{\text{AN}/p\text{-AN}}$
1	11	5	-	9	2.6	2.2
2	6	7	7	-	0.25	0.9

Abkürzungen: *p*-AN = *p*-Toluidin (siehe Text: *p*-Tol-NH₂); *p*-NB = *p*-Nitrobenzol (siehe Text: *p*-Tol-NO₂);
MTC = Methyl-N-*p*-Tolylcarbamate.

Etwas anders gestaltet sich die Verteilung bei Einsatz von 2 Äq. *p*-Toluidin auf 1 Äq. Nitrobenzol (Eintrag 2). Die Zusammensetzung der $n_{\text{AN}+p\text{-AN}}/n_{\text{NB}}$ nach Abbruch des Experimentes beträgt zwar immer noch knapp 2:1 (6 % + 7 % / 7 %), das Verhältnis der Anilinderivate untereinander verringert sich aber auf 1:1. Des Weiteren zeigt die Auswertung der Chromatogramme, dass fast die gesamte Menge an *p*-Toluidin in das Produkt überführt wurde. Im direkten Vergleich wird das elektronenreichere und auch nukleophilere Amin schneller in das Carbamat überführt. Auch dies ist ein Indiz dafür, dass die Reduktion des Nitroaromaten zum Anilin-Intermediat wesentlich langsamer verläuft, als die Reaktion des Anilin-Intermediates zum Carbamat.

Die Abbildung 3.3 zeigt das Chromatogramm der Redoxcarbonylierung mit *p*-Toluidin. Das Auftreten zweier Aniline bzw. Carbamate in Verbindung mit der gesteigerten Reaktionsrate in Gegenwart größerer Mengen von Aminoaromaten ist ein eindeutiger Nachweis für ein Anilinintermediat.

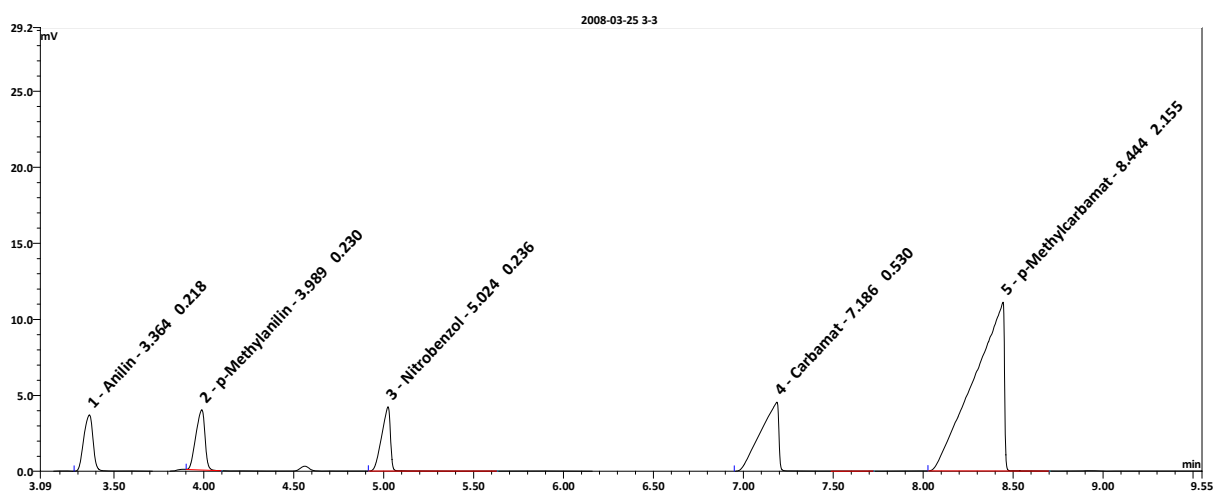


Abbildung 3.3: Chromatogramm der Redoxcarbonylierung mit *p*-Toluidin. Die Zahlen hinter dem Substratnamen geben die Retentionszeit sowie die Peakfläche an.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Um zu klären, ob beispielsweise Wasserstoff anstelle von Anilin als billigeres Reduktionsmittel verwendet werden kann, wurde dieses zusätzlich als Gas in Autoklavenversuchen aufgedrückt. H_2 könnte möglicherweise während der Carbonylierung durch die *Hiebersche*-Basenreaktion^[26] oder Wassergas-Shift^[27] entstehen. In dieser Testreihe wurde mit einer Katalysatorkonzentration von 2 Mol% gearbeitet. Der Aufpressdruck $p_{H_2} + p_{CO}$ bei Raumtemperatur betrug bei beiden Einträgen 50 bar.

Tabelle 3.5: Der Einfluss von Wasserstoff als Reaktivgas auf die Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol.

Eintrag	CO/ H_2	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	2:0	100	91	91
2	2:1	23	13	3

Reaktionsbedingungen: $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ bar}$, $t = 7\text{ h}$, Katalysator = $[Co^{II}(\text{Salophen})]$, $n_{Kat}/n_{NB} = 1:50$, $n_{Kat}/n_{NB+AN} = 1:150$, $n_{AN}/n_{NB} = 2:1$, $n_{Kat}/n_{Cokat} = 1:1$, $n_{MeOH}/n_{NB} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Die gewonnenen Daten sprechen eindeutig gegen die Verwendung größerer Mengen Wasserstoff. Während im Vergleichsexperiment (Eintrag 1) vollständiger Umsatz und eine Selektivität von 91 % festgestellt werden kann, so sinkt der Umsatz in Gegenwart von H_2 auf 23 %. Auch die Ausbeute des Carbamats (3 %) ist äußerst dürftig. Falls es zur einstweiligen Bildung von Wasserstoff kommen sollte, dann ist dieser als Nebenprodukt anzusehen, der sich in sehr großen Mengen als inhibierend erweist. Entscheidend für die Reduktion des Nitrobenzols ist folglich nicht H_2 , sondern sehr wahrscheinlich Cobalt-Hydridospezies, die sich aus $CO + H_2$ oder $CO + RNH_2$ und $[Co^{II}(\text{Salen})]$ bilden.

3.3.2 Der Einfluss des sauren Cokatalysators auf die Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol

3.3.2.1 Variation des sauren Cokatalysators

In den meisten katalytischen Anwendungen finden sich neben dem Katalysator noch andere Stoffe wieder, die sich positiv auf das Ergebnis auswirken sollen. Hierbei wird unterschieden zwischen den so genannten Additiven (Promotoren) und Cokatalysatoren. Während Additive den Zweck erfüllen, zum Beispiel störende Nebenprodukte wie Wasser oder Protonen abzufangen, erhöht der Cokatalysator die TOF, indem er direkt an Elementarschritten beteiligt ist. Als effektive Cokatalysatoren der reduktiven Carbonylierungen von Nitroaromaten haben sich immer wieder redoxaktive Verbindungen bewährt (siehe Einleitung). Besonders Palladium-basierte Systeme benötigen metallsalzhaltige ^[28-30] bzw. oxidische Zusätze^[12, 31-33], um den eigentlichen Katalysator zu regenerieren. Auch Ammoniumsalze wurden als leicht saure Cokatalysatoren verwendet.^[9, 34] $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ selbst wird in der Literatur als Cokatalysator beschrieben, um den Palladiumkatalysator in der oxidativen Carbonylierung von Phenol zu reoxidieren.^[35]

Die Auswirkung von Protonen auf die Redoxcarbonylierung ist in Tabelle 3.6 dokumentiert. Als Katalysator wurde wiederum $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ in einer Gesamtkonzentration von $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:600$ ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$) eingesetzt. Das Verhältnis $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}}$ ist äquimolar. Die besten Ergebnisse konnten mit sauren Cokatalysatoren erzielt werden, deren Anionen nur schwach koordinierende Eigenschaften aufweisen (Einträge 2-5). Besonders auffallend ist hier die Gruppe der perfluorierten Sulfonsäuren, da neben hohen Umsätzen (bis 82 %) auch sehr gute Selektivitäten (> 91 %) erreicht werden. Das Ergebnis des in dieser Arbeit verwendeten Standard-Cokatalysators *p*-Toluolsulfonsäure kann in Bezug auf Umsatz und Ausbeute um fast 20 % bei Einsatz der perfluorierten Verbindungen noch übertroffen werden. Der Vergleich mit dem Kontrollexperiment (Eintrag 1) unterstreicht die Notwendigkeit des Cokatalysators. Jedoch können sich nicht alle Säuren mit schwach koordinierenden Anionen auszeichnen, was die Einträge 6 und 12 belegen. Amberlite IR-120® ist ein mit Sulfonsäuregruppen funktionalisiertes, quellfähiges Polystyrol. Eine

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

wesentliche Eigenschaft derartiger Polymere ist, dass diese selten linear, sondern als Knäuel vorliegen. Daher stehen potentiell weniger Sulfonsäuregruppen als reaktive Funktionen bereit als bei Verwendung vergleichbarer monomerer Säuren (*p*-TsOH).

Tabelle 3.6: Variation des sauren Cokatalysators bei $n_{AN}/n_{NB} = 2:1$.^[20]

Eintrag	Cokatalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	-	18	56	10
2	<i>p</i> -TsOH	54	96	52
3	C ₄ F ₉ SO ₃ H	77	92	74
4	CF ₃ SO ₃ H	82	98	80
5	CF ₃ CO ₂ H	56	91	51
6	HBF ₄ ^[a]	29	93	27
7	PhCO ₂ H	16	63	10
8	PhPO ₃ H ₂	4	50	2
9	100 %ige H ₃ PO ₄	5	40	2
10	85 %ige H ₃ PO ₄	5	40	2
11	konz. H ₂ SO ₄	8	63	5
12	Amberlite IR-120 ^[b]	26	88	23

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, Katalysator = [Co^{II}(Salophen)], $n_{Kat}/n_{NB} = 1:200$, $n_{Kat}/n_{NB+AN} = 1:600$, $n_{AN}/n_{NB} = 2:1$, $n_{Kat}/n_{Cokat} = 1:1$, $n_{MeOH}/n_{NB} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

^[a] = ~ 54% in Diethylether. ^[b] = Amberlite IR-120® ist ein saurer Kationenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen. Vor der Verwendung wurde die Substanz bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

Ragaini et al. konnten zeigen, dass die Aktivität von Palladiumkatalysatoren besonders durch Phosphon- und auch Phosphorsäuren verbessert werden konnte.^[36] Daher war es nahe liegend auch diese als Cokatalysatoren zu testen (Einträge 8-10). Allerdings erweisen sich diese in Verbindung mit [Co^{II}(Salophen)] in der Redoxcarbonylierung als nicht geeignet. Dasselbe gilt auch für konz. Schwefelsäure (Eintrag 11). Entweder verursachen die stark koordinierenden Anionen, dass mindestens eine Koordinationsstelle im Komplex blockiert und somit die Katalyse inhibiert wird, oder sie führen direkt zur Zerstörung des

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Schiff-Basenkatalysators. Letztere Möglichkeit ist wahrscheinlicher, da mittels NMR-Experimenten an Zinkkomplexen bewiesen werden konnte, dass diese in einem stark sauren Medium (DCI in d_6 -DMSO, siehe Kapitel 3.3.2.4) sehr schnell abgebaut werden. Die Hydrolyselabilität der Cobaltkomplexe wird auch in der Literatur bestätigt.^[37]

Es konnte keine Korrelation zwischen dem pK_s -Wert des Cokatalysators und dessen Einfluss auf die Katalyse aufgestellt werden. Diese Beobachtung wurde von auch von *Wehmann*^[1, 38] in der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol mit $[Pd(Phen)_2]^{2+}$ und 3,5-Dinitrobenzoesäure geschildert.

Im Vergleich zu Tabelle 3.6 wurden in den Experimenten der Tabelle 3.7 nur 10 % Anilin der Carbonylierungsreaktion zugefügt. Die Gesamtmenge an Nitrobenzol bleibt dagegen gleich, so dass n_{Kat}/n_{NB} immer noch 1:200 gilt. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Tabellen liegt in der Stöchiometrie der zugrunde liegenden Reaktion. Während für die Tabelle 3.6 der Stoffumsatz gemäß der Redoxcarbonylierung möglich ist, handelt es sich bei der in Tabelle 3.7 zusammengefassten Ergebnisse um eine reine reduktive Carbonylierung, deren Start durch Zugabe von 10 Mol% des Promotors Anilin gefördert wird. Auch hier kann der Einfluss des sauren Cokatalysators beobachtet werden. Dieser bewirkt in beiden Fällen eine gesteigerte Reaktionsrate.

Tabelle 3.7: Variation des sauren Cokatalysators bei $n_{AN}/n_{NB} = 0.1:1$.^[39]

Eintrag	Cokatalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	-	10	70	7
2	<i>p</i> -TsOH	14	93	13
3	C ₄ F ₉ SO ₃ H	14	93	13
4	CF ₃ SO ₃ H	12	92	11
5	CF ₃ CO ₂ H	10	90	9
6	HBF ₄ ^[a]	12	92	11
7	100 %ige H ₃ PO ₄	2	50	1

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, Katalysator = [Co^{II}(Salophen)], $n_{Kat}/n_{NB} = 1:200$, $n_{Kat}/n_{NB+AN} = 1:220$, $n_{AN}/n_{NB} = 0.1:1$, $n_{Kat}/n_{Cokat} = 1:1$, $n_{MeOH}/n_{NB} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Erstaunlicherweise arbeiten, bis auf die Einträge 1 und 7, alle getesteten Katalysatorsysteme höchst selektiv (> 90%). Die Trends aus Tabelle 3.6 werden auch in Tabelle 3.7 sichtbar. Allerdings wirken sich die geringeren Anilinmengen (10 Mol% statt 200 Mol% bezogen auf NB) negativ auf die Reaktionsrate aus.

3.3.2.2 Variation der Cokatalysatorkonzentration

Nachdem sich *p*-Toluolsulfonsäure aus Gründen der Handhabbarkeit und Kosten als besonders praktischer Cokatalysator herausgestellt hat, muss noch dessen optimale Konzentration ermittelt werden. Die Orientierung an der Literatur ist in diesem Punkt nicht sehr hilfreich, da prinzipiell sehr unterschiedliche Angaben und Effekte beschrieben werden.^[9, 12, 40] Beispielsweise verwendeten *Alessio et al.*^[12] ein molares Verhältnis ($n_{\text{Cokat}}/n_{\text{Kat}}$) von 8 oder *Ragaini*^[36] sogar von 682. Solche extrem hohen Überschüsse an saurem Cokatalysator würden dessen Abbau durch Hydrolyse begünstigen. Wie auch schon anhand des Vergleichsexperimentes aus Tabelle 3.6 zu ersehen ist, wird allerdings ohne Säurezusatz sehr wenig Carbamat (10 %) erhalten.

Eigene Experimente haben ergeben, dass bereits geringste Mengen sauren Cokatalysators den Umsatz um das Dreifache (Molenbruch $X = 0.5$) sowie die Selektivität um das Doppelte steigern. Der höchste Umsatz wird bei einem Verhältnis von $n_{\text{Cokat}}/n_{\text{Kat}} = 0.5$ beobachtet. Größere Verhältnisse von $n_{\text{Cokat}}/n_{\text{Kat}} (< 1)$ lassen den Umsatz wieder absinken. Ein ähnlicher Verlauf wird auch für die Selektivität gefunden, wobei das Maximum bei einem Verhältnis ($n_{\text{Cokat}}/n_{\text{Kat}}$) von eins durchlaufen wird. Kommen zwei Teile Cokatalysator auf einen Teil Cobalt-Kat., dann kann eine Einbuße von 21 % bezüglich der Selektivität konstatiert werden. Aus den Daten ergibt sich, dass eine äquimolare Zusammensetzung von Cokat- zu Katalysator am günstigsten ist. Eine leicht höhere Selektivität bei einem Molenbruch von $x = 1$ ist einem leicht höheren Umsatz bei $X = 0.5$) in der Regel vorzuziehen.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

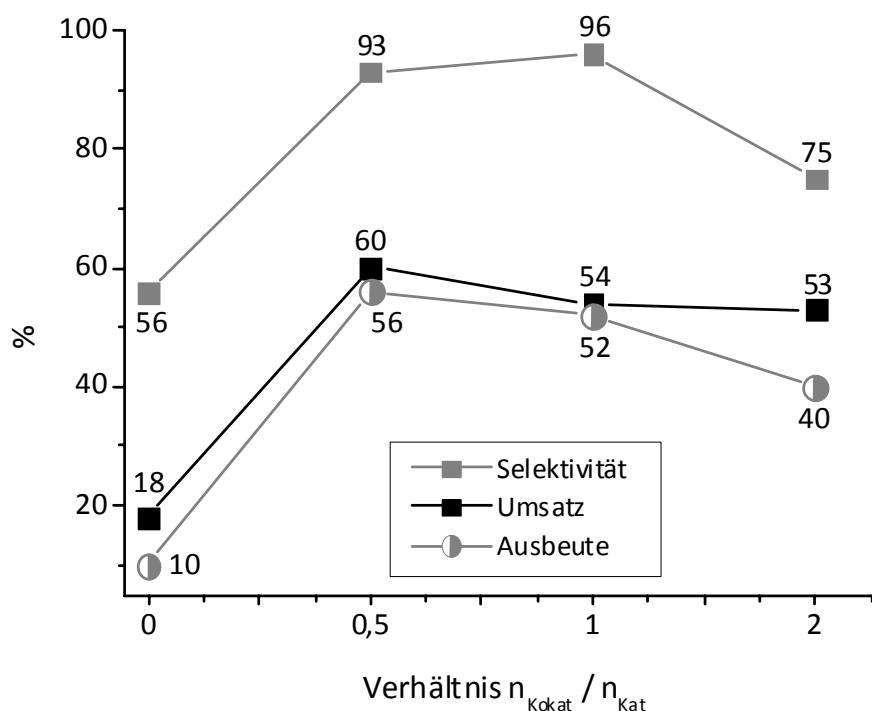


Abbildung 3.4: Variation der Konzentration des Cokatalysators *p*-TsOH.^[20] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol. Reaktionsbedingungen: $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ bar CO}$, $t = 7\text{ h}$, Katalysator = $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$.

3.3.2.3 Die Methanolyse von *N,N'*-Diphenylharnstoff

N,N'-Diphenylharnstoff (DPU) ist ein häufig postuliertes und auch oft nachgewiesenes Intermediat der Carbonylierungen von Anilinen und/oder Nitroaromaten.^[23-25] Die eigenen Untersuchungen haben ergeben, dass durch Abbruch der Reaktion nach kurzer Zeit (ca. 1.5 h) ein weißer, nadelförmiger Feststoff (DPU) erhalten werden kann, der nur gering in Methanol löslich ist. Für den Fall, dass DPU nicht Nebenprodukt,^[23, 24] sondern Intermediat der Reaktion ist, muss sich dieses unter Reaktionsbedingungen nach Gleichung 3.5 in das Produkt (MPC) überführen lassen.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

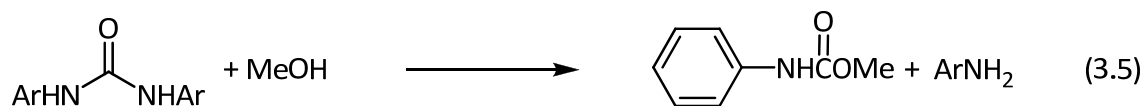


Tabelle 3.8: Methanolyse von *N,N'*-Diphenylharnstoff.

Eintrag	Zusatz	Umsatz [%]	Ausbeute MPC [%]	Ausbeute AN [%]
1	-	59	50	41
2	<i>p</i> -TsOH ^[a]	58	50	42
3	<i>p</i> -TsOH / [Co ^{II} (Salophen)] ^[b]	65	50	34

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar N₂, t = 7 h, n_{MeOH}/n_{DPU} = 25:1. Der Umsatz bezieht sich auf den eingesetzten *N,N'*-Diphenylharnstoff. Die Ausbeute an MPC bzw. AN bezieht sich auf die Prozentzahl des umgesetzten *N,N'*-Diphenylharnstoffes.

^[a] = n_{*p*-TsOH}/n_{DPU} = 1:50. ^[b] = n_[Co(Salophen)]/n_{DPU} = 1:50, n_[Co(Salophen)]/n_{*p*-TsOH} = 1:1.

N,N'-Diphenylharnstoff kann durch Abbruch der Redoxcarbonylierung nach 1.5 h Stunden Reaktionszeit isoliert und per ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. In weiteren Autoklavenexperimenten wurde es als Ausgangsstoff anstelle von Nitrobenzol bzw. Anilin verwendet. In den Experimenten aus Tabelle 3.8 wurde Kohlenmonoxid gegen Stickstoff ausgetauscht, um die weitere Reaktion des freigesetzten Anilins zu vermeiden. Nitrobenzol wurde nicht hinzugefügt, um Nebenreaktionen mit dem gebildeten Anilin zu vermeiden. Katalysator bzw. saurer Promotor wurden, falls verwendet, in einer Konzentration von 2 Mol% (1:50), bezogen auf DPU, der Reaktion beigelegt. Die maximale theoretische Ausbeute an Anilin und Carbamat beträgt 50 %. Die Selektivität bezieht sich auf den umgesetzten Harnstoff.

Wird DPU den Reaktionsbedingungen der Redoxcarbonylierung ohne Zusatz des Cokat- bzw. Katalysators ausgesetzt (Eintrag 1), dann kann ein Umsatz von 59 % beobachtet werden. Von den 59 % des umgesetzten DPU finden sich wiederum 50 % des Aromatenanteils in Methyl-*N*-phenylcarbamate wieder. Dagegen wurde etwas weniger als die hierzu äquivalente Menge Anilin gefunden (Gleichung 3.5). Der Verlust an Anilin könnte mit der Reaktion von Sauerstoff erklärt werden, welches in geringen Mengen nach Befüllung des Autoklaven noch

vorhanden war. Interessanterweise bewirkt die Zugabe an saurem Promotor keine signifikante Veränderung des vorher erzielten Ergebnisses. Offenbar befindet sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht. Der Umsatz an Harnstoff sinkt im Vergleich um ein Prozent auf 58 %, während die Carbamatausbeute gleich bleibt und ein Prozent mehr Anilin detektiert wurde.

Dagegen fördert der Zusatz von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ und *p*-TsOH einen höheren Verbrauch des DPU, was von einem zusätzlichen Verlust des Spaltproduktes Anilin begleitet wird. Somit verschiebt sich das Gleichgewicht ein wenig.

Die Methanolyse des Harnstoffs läuft bei hohen Temperaturen (170 °C) freiwillig ab^[3, 9, 41] und wird unter thermodynamischer Kontrolle nicht merklich durch Protonen katalysiert. Zusammen mit den Ergebnissen des Temperaturverlaufes (Kapitel 3.3.6) ergibt sich daher, dass die Solvolyse am effektivsten durch die geeignete Wahl der Temperatur gesteuert wird.

3.3.2.4 Hydrolyse von Zink-Schiffbasen-Komplexen

Um herauszufinden, wie ausgeprägt die Empfindlichkeit von Schiffbasen-Komplexen gegenüber Protonen ist, wurden die literaturbekannten Komplexe $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ und $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ dargestellt (Abbildung 3.5).^[42, 43]

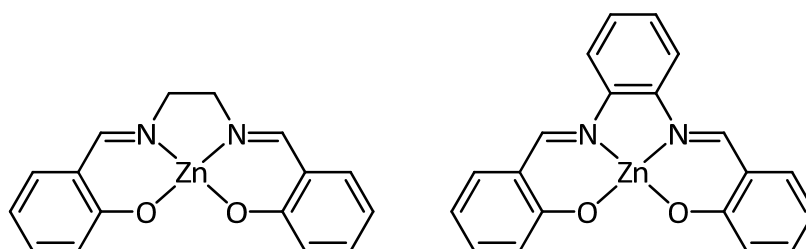


Abbildung 3.5: Struktur von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ und $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$.^[42, 43]

Die Datenaufnahme anhand der Zink-Komplexe ist einfacher durchzuführen als bei Verwendung der korrespondierenden Cobaltverbindungen. Die Zinkkomplexe sind diamagnetisch und der Hydrolysefortschritt lässt sich anhand der Protonensignale im ^1H -NMR-Experiment verfolgen. Insgesamt wurden von jedem Komplex aus Abbildung 3.5 zwei Proben in DMSO vorbereitet. Jeweils eine davon wurde mit zehnfachen Überschuss an DCl (37 Gew.-% in D_2O) bzw. mit *p*-TsOH (37 Gew.-% in D_2O) versetzt. Anschließend wurde eine Stunde lang im Ölbad bei 100 °C gerührt und ein Protonenspektrum aufgenommen. Direkt nach Zugabe des Deuteriumchlorids entfärbte sich die NMR-Probelösung. Im Vergleich zu *p*-TsOH erfolgte die Entfärbung des Komplex-Chromophors mit DCl/ D_2O schneller. Der Abbau mit DCl/ D_2O als Protonenquelle schritt ungeachtet von dem komplexierten Liganden (Salen vs. Salophen) etwa gleich schnell voran. Geringe Unterschiede manifestierten sich bei der Zugabe von *p*-TsOH. Die im Vergleich schwächere Säure vermochte es nicht, $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ nach einer Stunde bei 100 °C vollständig zu hydrolysieren. Das Salen-Derivat konnte im Gegensatz dazu unter den gleichen Bedingungen im ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr nachgewiesen werden.

Abbildung 3.6 zeigt das vor der Säurezugabe in d_6 -DMSO aufgenommene ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Salen})]$. Bevor das Spektrum aufgenommen wurde, ist das $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ per Umkristallisation in Ethanol aufgereinigt worden. Bei den im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachteten Ethanol handelt es sich daher um Anhaftungen aus dem Aufreinigungsschritt. Charakteristisch für die Verbindung ist das Signal der Iminogruppe ($\text{H}-\text{C}=\text{N}-$) bei 8.42 ppm, das nach der Hydrolyse nicht mehr detektiert wird. Zudem findet man in einem geringen Prozentsatz den Signalsatz des freien Liganden im Spektrum wieder. Dieser ist im Vergleich zum komplexierten Liganden leicht tieffeldverschoben.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

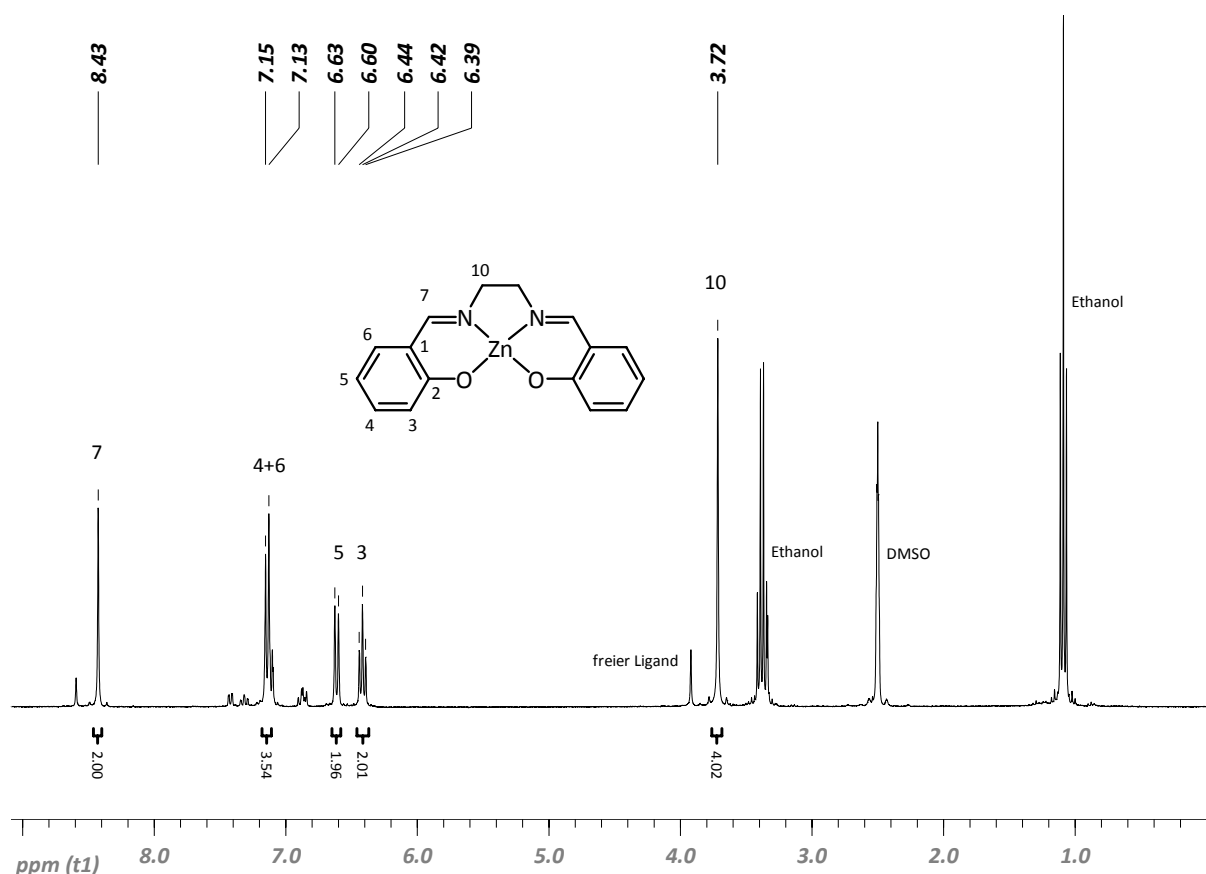
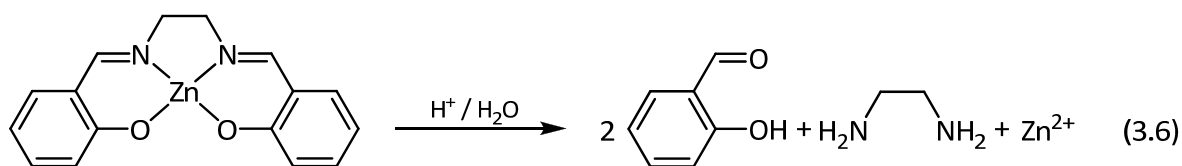


Abbildung 3.6: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d_6 -DMSO) von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Salen})]$.

Abbildung 3.7 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ nach erfolgter Hydrolyse mit DCl. Es sind klar zwei Signalsätze im Verhältnis 2:1 zu erkennen, was im Einklang mit Gleichung 3.6 steht.



Repräsentativ ist im ^1H -NMR-Spektrum das neue Signal bei 10.22 ppm, das der Aldehydgruppe zugeordnet werden kann. Des Weiteren erscheint das Protonensignal des freigesetzten Ethylendiamins bei 3.78 ppm, während jene Methylenprotonen im Ligandbaustein bei 3.08 ppm zu beobachten sind. Somit konnte eindeutig die Hydrolyse des

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Komplexes in Gegenwart von Protonen und Wasser, dem Nebenprodukt der Redoxcarbonylierung, bewiesen werden.

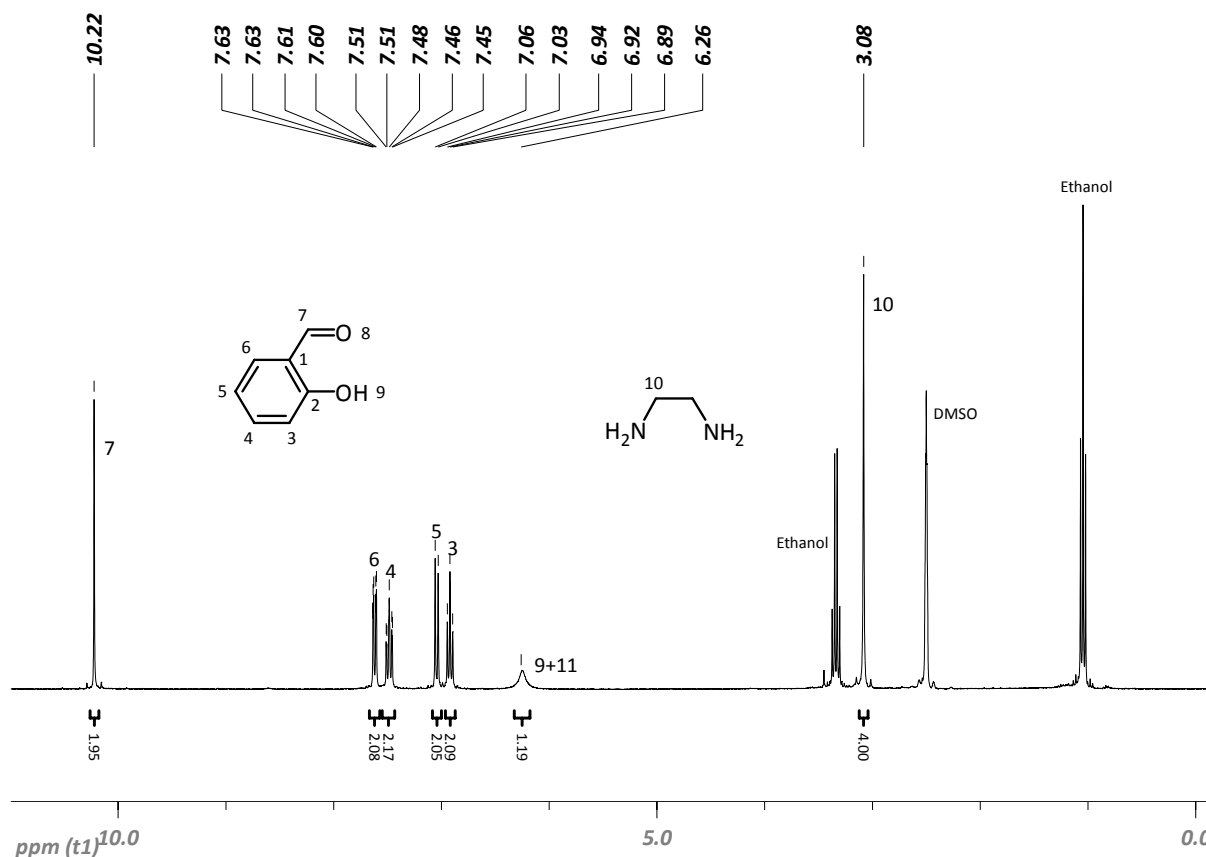


Abbildung 3.7: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d_6 -DMSO) von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ nach Hydrolyse mit $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}$.

Als Fazit bleibt festzuhalten, dass der für die Redoxcarbonylierung benötigte saure Cokatalysator in der Lage ist, zur Hydrolyse des Katalysators beizutragen. Allerdings darf dabei der zehnfache Überschuss an Säure und das geringere Lösungsmittelvolumen im NMR-Experiment nicht vernachlässigt werden. Im Vergleich zu den Katalysebedingungen sind die für die NMR-Experimente gewählten Bedingungen deutlich harscher. Abhängig von der Säurestärke werden die Zinkkomplexe unterschiedlich schnell hydrolysiert. Das Zinksalophen erweist sich bei Hydrolyse mit $p\text{-TsOH}/\text{H}_2\text{O}$ als der beständigere Komplex, während in Gegenwart von $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}$ kein Unterschied zwischen beiden Schiff-Basenkomplexen auszumachen ist.

3.3.2.5 Resümee über die Verwendung des sauren Cokatalysators

Das optimale Verhältnis von Katalysator zu saurem Cokatalysator beträgt 1:1. Bessere Ergebnisse als mit dem Standard *p*-TsOH lassen sich mit fluorierten Alkylsulfonsäuren erzielen. Jedoch ist die *p*-Toluolsulfonsäure wegen der besseren Handhabbarkeit und der geringeren Kosten vorzuziehen. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Säurestärke und der Fähigkeit, die Reaktion zu promovieren, wurde nicht gefunden. Allerdings setzen die Cokatalysatoren, deren Katalyseergebnisse in Verbindung mit [Co^{II}(Salophen)] hervorragend waren, nach Dissoziation des Protons ein schwach oder nicht koordinierendes Anion frei, welches aller Wahrscheinlichkeit nach keine freie Koordinationsstelle blockiert. Andererseits konnte durch Hydrolyseversuche an Zink-Salen- bzw. Salophenkomplexen demonstriert werden, dass diese im stark sauren Medium sehr schnell in die Ligandbausteine und Zn²⁺ zerfallen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sehr starke Säuren wie H₂SO₄ den Schiff-Basenkatalysator irreversibel zerstören.

Nach Auswertung der bisher präsentierten Ergebnisse definiert sich die Aufgabe des Cokatalysators in der Aktivierung des Nitroaromaten durch Protonen, um diesen im Anschluss zu Anilin reduzieren zu können.

3.3.3 Der Einfluss von Wasser auf die Redoxcarbonylierung

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt bewiesen werden konnte, dass die Salen-basierten Katalysatoren hydrolysiert werden können, soll nun der Einfluss von Wasser auf die Redoxcarbonylierung untersucht werden. Dieser Punkt ist nicht ganz unerheblich, da pro Mol Carbamat auch ein Mol Wasser erzeugt wird. Immer wieder wurden Katalysatorsysteme publiziert, die schon bei Spuren von Wasser deaktiviert werden.^[44] Skupinska et al.^[22] stellten einen direkten Zusammenhang zwischen vermehrter Anilinbildung und der Wassermenge in ihrem System fest.^[22] Der höhere Umsatz durch vermehrte Aminbildung fiel

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

jedoch zu Lasten der Ausbeute Ethyl-*N*-Phenylcarbammat (EPC) aus. Ganz offensichtlich diente hier das Wasser als Protonenquelle, um Anilin zu generieren.

Die in Abbildung 3.8 dargestellten eigenen Ergebnisse wurden ohne Anilinzusatz sowie mit einer Katalysatorkonzentration von 1:200 ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}}$) gewonnen, um zu dokumentieren, ob Wasser ebenfalls als Protonenquelle für die Reduktion von Nitrobenzol vom System genutzt wird.

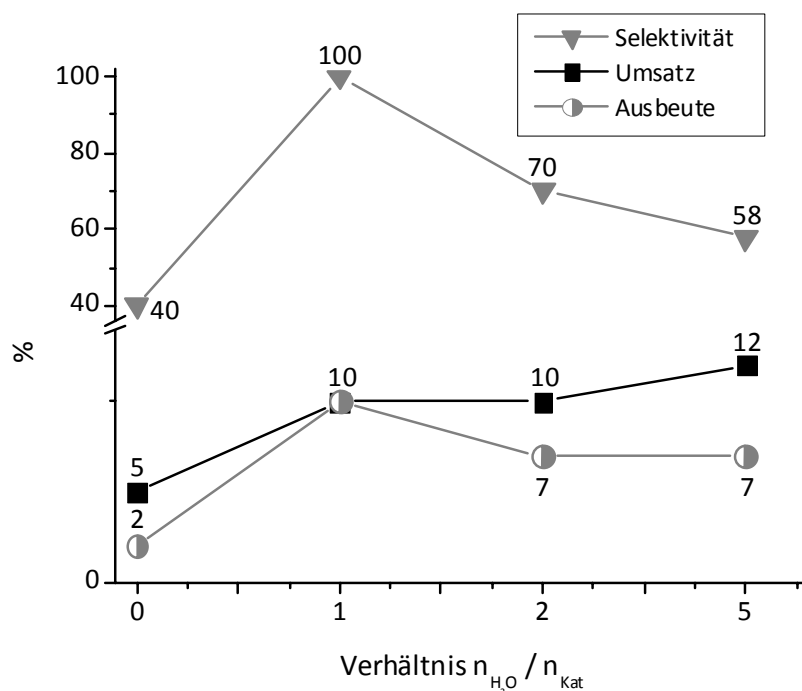


Abbildung 3.8: Einfluss von Wasser auf die Redoxcarbonylierung.^[20] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol. Reaktionsbedingungen: $T = 170\text{ °C}$, $p = 50\text{ bar CO}$, $t = 7\text{ h}$, Katalysator = $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$.

Nach Abbildung 3.8 ist die Anwesenheit von Wasser im Reaktionsmedium der Redoxcarbonylierung förderlich. Im Vergleich zu Eintrag 1 ($n_{\text{Wasser}}/n_{\text{Kat}} = 0$), bei dem kein Wasser zu Beginn der Reaktion vorhanden war, werden durch die Addition von Wasser der Umsatz und die Selektivität merklich gesteigert. Offensichtlich trägt das als Protonenquelle im geringen Umfang genutzte Wasser zur schnelleren Bildung von Anilin bei, was sich in besseren Ergebnissen ausdrückt.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

In einem zusätzlichen Screening wurde die Stabilität des Produktes (MPC) unter den gegebenen Reaktionsbedingungen untersucht. Dazu wurde das Carbamat, bei Variation des Zeitintervalls, im Autoklaven mit dem Katalysator ($[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, 2 Mol%) unter einer Stickstoffatmosphäre (50 bar) bei 170 °C erhitzt. Den Versuchen wurden äquimolare Mengen an Wasser in Bezug auf MPC zugefügt.

Tabelle 3.9: Hydrolytische Spaltung von MPC.^[20]

Eintrag	Reaktionsdauer [h]	MPC [%]	AN [%]	NB [%]
1	1	99	-	-
2	3	98	-	-
3	5	99	-	-
4	7	96	-	-

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar N_2 , Katalysator = $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:50$, Cokatalysator: *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{MPC}} = 25:1$, $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{MPC}} = 1:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes MPC.

Selbst nach sieben Stunden können noch 96 % des ursprünglich eingesetzten Carbamats detektiert werden. Das Produkt MPC ist gegenüber Wasser äußerst stabil und die Zerfallsreaktion zu Anilin, Kohlenmonoxid und Methanol kann vernachlässigt werden.

Die beiden Versuchsreihen beweisen eindeutig, dass das Arbeiten mit absolutierten Lösungsmitteln nicht notwendig ist.

3.3.4 Additive und Promotoren

Des Öfteren wird in der Literatur auf den positiven Effekt von Promotoren hingewiesen. In der Regel sind dies halogenidhaltige Verbindungen wie NaCl, NaBr, NaI^[14, 40, 44-47] oder wasserentziehende Substanzen (z. B. DMP = 2,2'-Dimethoxypropan).^[44] Einige Autoren berichten, dass Wasser die katalytisch aktive Spezies desaktiviert.^[44] Andere Experimentatoren benutzen wiederum wasserentziehende Substanzen, damit das Produkt

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

nicht mit diesem abreagiert.^[48] Die Rolle der halogenidhaltigen Verbindungen wird in der Literatur nicht eindeutig definiert.^[40] Sie beruht entweder auf der Bildung katalytisch aktiver Spezies, in denen das Halogenidion eine Ligandfunktion ausübt, oder als simples Nukleophil, was in den Reaktionsmechanismus eingreift, um beispielsweise mit kinetisch gehemmten metallorganischen Zwischenstufen zu reagieren.^[49]

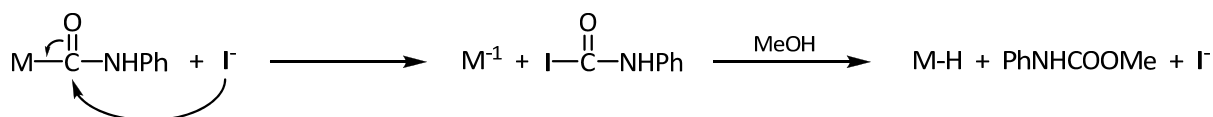


Abbildung 3.9: Mögliches Eingreifen von Halogenidionen (hier Iodid) in die Katalysereaktion.^[20]

Das Kapitel 3.3.2 hat eindeutig die Notwendigkeit eines sauren Cokatalysators aufgezeigt. Um zu testen, ob noch andere Zusätze förderlich für die Redoxcarbonylierung sind, wurden weitere Autoklavenreaktionen mit NaI bzw. DMP (2,2'-Dimethoxypropan) durchgeführt. Natriumiodid ist ein gängiger Promotor der cobaltvermittelten oxidativen Carbonylierung von Anilin.^[46, 50-53] Tabelle 3.10 präsentiert die eigenen Ergebnisse bezüglich des Einfluss von Additiven oder Promotoren.

Tabelle 3.10: Der Einfluss zusätzlich verwendeter Additive auf die Redoxcarbonylierung.^[20]

Eintrag	Additiv	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	-	18	56	10
2	NaI ^[a]	16	88	14
3	<i>p</i> -TsOH ^[b]	54	96	52
4	<i>p</i> -TsOH / NaI ^[a,b]	61	95	58
5	DMP / <i>p</i> -TsOH ^[b,c]	48	88	42

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, Katalysator = [Co^{II}(Salophen)], n_{Kat}/n_{NB} = 1:200, n_{Kat}/n_{AN+NB} = 1:600, n_{AN}/n_{NB} = 2:1, n_{MeOH}/n_{NB} = 25:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

^[a] = n_{Kat}/n_{NaI} = 1:1.6. ^[b] = n_{Kat}/n_{*p*-TsOH} = 1:1. ^[c] = n_{Kat}/n_{DMP} = 1:50, DMP = 2,2'-Dimethoxypropan.

Das Kontrollexperiment befindet sich in Eintrag 1, dem weder Cokatalysator noch ein andere Promotor zugefügt wurde. Der alleinige Zusatz von Natriumiodid bewirkt im Vergleich mit dem Referenzexperiment eine Erhöhung der Selektivität (+32 %) in Kombination mit einem leichten Rückgang des Umsatzes (-2 %). Dagegen zeigt Eintrag 3, dass *p*-TsOH nicht nur die Selektivität (+ 40%), sondern auch den Umsatz (+ 36 %) erheblich steigert (vgl. Eintrag 1). Werden beide Substanzen in Kombination verwendet (Eintrag 4), dann ist nur ein marginaler Unterschied zu dem Eintrag 3 mit *p*-TsOH zu verzeichnen.

Der Zusatz eines Wasser-Scavangers wie DMP verringert sogar die katalytische Aktivität des Systems. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit Resultaten aus dem vorangegangenen Kapitel. Geringe Mengen an Wasser wirken sich in Abwesenheit von Anilin förderlich auf die Redoxcarboxylierung aus. Es sind neben dem sauren Cokatalysator nach bisherigen Erkenntnissen keine weiteren Zusätze nötig sind. Die Addition von Natriumiodid kann das Katalyseresultat leicht verbessern. Jedoch ist der Unterschied zu dem Vergleichsexperiment (Eintrag 3) nicht ausgeprägt genug, um eine Anwendung der vergleichsweise teuren Verbindung zu rechtfertigen.

3.3.5 Zeitverlauf der Redoxcarboxylierung

Die Effektivität eines Katalysators wird nicht nur durch gute Selektivitätswerte belegt, sondern auch durch eine hohe TOF. Die Literaturangaben variieren in diesem Punkt von 20 Minuten bis 24 Stunden. Üblicherweise werden Reaktionsdauern von 1.5 bis 5 Stunden veranschlagt (siehe Einleitung).^[14, 40]

Der Zeitverlauf der Redoxcarboxylierung mit [Co^{II}(Salophen)] in einer Konzentration von 0.5 Mol% ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}}$) ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Es zeigt sich, dass bei kurzen Reaktionszeiten erhebliche Selektivitätsverluste hinsichtlich der MPC-Bildung hingenommen werden müssen. Diese werden bei Fortschreiten der Reaktion kompensiert. Insofern werden die Edukte nicht durch eine Nebenreaktion verbraucht, da sonst im weiteren Verlauf die Selektivität nicht mehr gesteigert werden dürfte. Als Begründung für diese Beobachtung

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

kann das Auftreten von gewissen Mengen DPU angeführt werden. Der Harnstoff kann nicht per GC nachgewiesen werden. So gesehen werden in diesem Molekül zwei Aromatenäquivalente zwischengespeichert, die durch Solvolyse in das Carbamat und Anilin überführt werden. Das Anilin steht zur weiteren Reaktion zur Verfügung. Nach sieben Stunden oder noch längeren Reaktionszeiten werden nur noch Spuren der Edukte wieder gefunden. Das beste Resultat, bezogen auf Umsatz und Ausbeute, kommt nach einer Zeitspanne von vierzehn Stunden zustande.

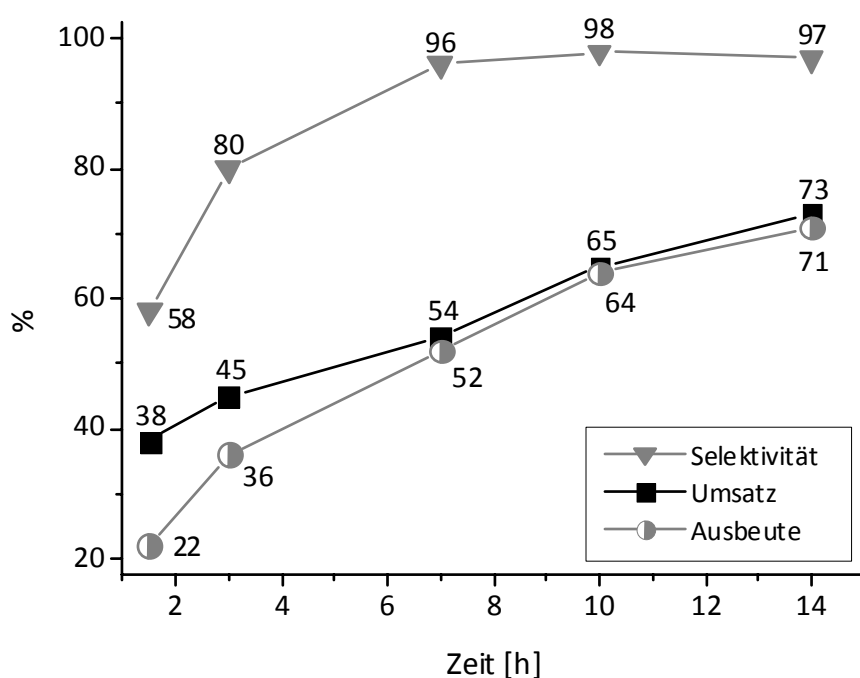


Abbildung 3.10: Zeitverlauf der Redoxcarbonylierung.^[20] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol. Reaktionsbedingungen: $T = 170\text{ °C}$, $p = 50\text{ bar CO}$, Katalysator = $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN+NB}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$.

Der Abbruch nach sieben Stunden Reaktionszeit ist folglich ein Kompromiss aus der Dauer der Experimente und erzielttem Ergebnis. Bei Abbruch der Reaktion nach 1.5 h konnten größere Mengen an DPU detektiert werden. Dieses wurde per Filtration isoliert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und nach Trocknen im Feinvakuum ausgewogen. Der Anteil an

DPU nach 1.5 h betrug 25 %, was eine Selektivität in Bezug auf die Gesamtaromatenmasse von 88 % ergibt (da ein Molekül DPU zwei Aromatenäquivalente enthält).

3.3.6 Temperaturverlauf der Redoxcarbonylierung

Die molare Reaktionsenthalpie ΔH° für die Bildung des Methyl-*N*-phenylcarbamats beträgt nach *Lide* -157 kJ/mol.^[54] Aus enthalpischer und entropischer Sicht sind hohe Temperaturen nachteilig für die Darstellung des Carbamats. Allerdings werden aus kinetischen Gründen höhere Temperaturen benötigt, damit die Carbonylierung ausreichend schnell abläuft. Dementsprechend sollte eine optimale Reaktionstemperatur existieren.^[9, 34, 55, 56]

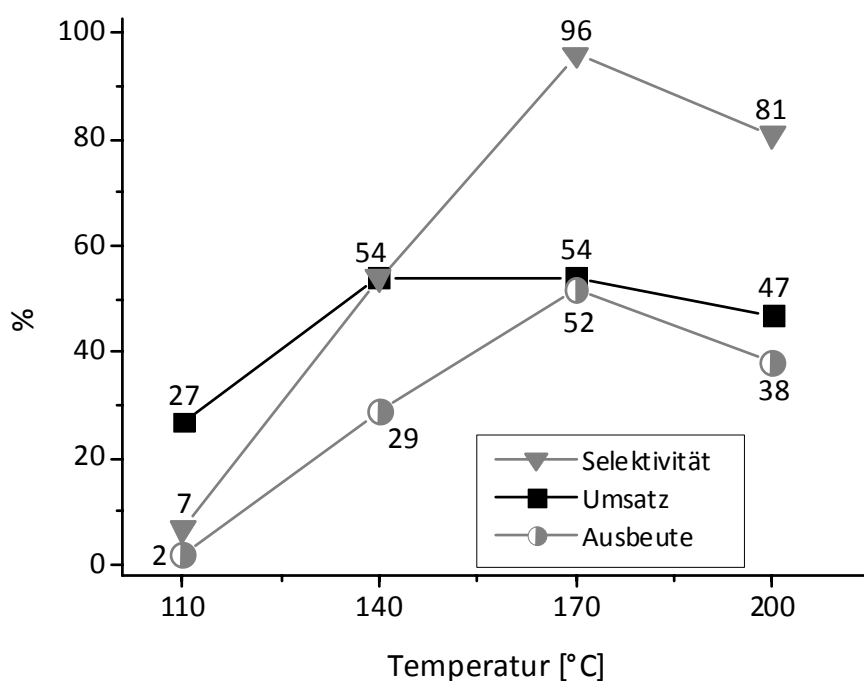


Abbildung 3.11: Temperaturverlauf der Redoxcarbonylierung.^[20] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol. Reaktionsbedingungen: $p = 50$ bar CO, $t = 7$ h, Katalysator = $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN+NB}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$.

Alle drei Kurvenverläufe aus Abbildung 3.11 weisen bei 170 °C ein Maximum auf. Wird die Carbonylierung bei niedrigeren Temperaturen (110 °C) durchgeführt, dann bildet sich vor

allem *N,N'*-Diphenylharnstoff. Darin begründet sich die schlechte Carbamatselektivität von sieben Prozentpunkten. Auch höhere Reaktionstemperaturen als 170 °C sind nachteilig, weil ein Rückgang an Umsatz, Selektivität und Ausbeute zu beobachten ist. Ein beträchtlicher Teil des Substrates geht durch die Bildung von nicht flüchtigen Nebenprodukten wie Polyanilin verloren. Diese wurden nicht quantitativ bestimmt. Sie lagern sich auf der Oberfläche des Autoklaveninlets ab.

Ein Kurvenverlauf, wie in Abbildung 3.11 ist in der Literatur schon häufiger beschrieben worden. Beispielsweise zeigen die Literaturbeispiele, dass bei zu niedrigen Temperaturen fast ausschließlich Harnstoffe (meist DPU) erhalten werden.^[14, 40, 57] Viele der Katalysatoren besitzen bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum an Selektivität,^[9, 34, 55, 56] die bei zu hohen Reaktionstemperaturen wieder abfällt, da vermehrt Nebenprodukte gebildet werden.^[9, 14, 34, 55, 56, 58]

Damit stehen die Resultate der Abbildung 3.11 im Einklang mit Ergebnissen vieler Forschergruppen sowie der eingangs aufgestellten These der optimalen Reaktionstemperatur. In der cobaltvermittelten Carbonylierung von Nitrobenzol wird die relativ hohe Reaktionstemperatur von 170 °C benötigt, damit die Harnstoffsolvolyse ausreichend schnell abläuft.

3.3.7 Druckverlauf der Redoxcarbonylierung

Die Arbeiten von *Benedini*^[59] und *Maddinelli*^[60] belegen die Druckabhängigkeit der oxidativen Carbonylierung von Aminen mittels $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$. Durch Erhöhung des Aufpress- und damit auch Arbeitsdruckes wird die Harnstoff- zu Gunsten der Carbamatbildung zurückgedrängt. Da es Ähnlichkeiten in den Reaktionsmechanismen der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und der oxidativen Carbonylierung von Anilin mittels Cobaltkomplexen gibt (siehe Kapitel 3.7 und 4.6), sollte auch hier eine Druckabhängigkeit festgestellt werden.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Cenini *et al.*^[9] beschreiben dagegen ein Ruthenium-basiertes Katalysatorsystem, das von einer Druckveränderung weitestgehend unabhängig ist. Für andere Katalysatoren wie Rh/Al₂O₃ oder [Ru₃(CO)₁₂]^[34] wurde ein Arbeitsdruck gefunden, bei dem die maximale Ausbeute an Carbamat erhalten wird. Die meisten Literaturangaben bezüglich der verwendeten Drücke variieren zwischen 40 und 100 bar.^[14]

Die in Abbildung 3.12 angegebene Druckwerte sind die Aufpressdrücke bei Raumtemperatur. Sie unterscheiden sich von den abgelesenen Arbeitsdrücken bei 170°C um knapp 30 bar. In Anlehnung an die zuvor diskutierten Testreihen wurde wiederum mit [Co^{II}(Salophen)] in einer Konzentration von 0.5 Mol% ($n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$) gearbeitet.

Während bei einem Aufpressdruck von 10 bar gerade einmal 33 % Carbamat erhalten wurde, ist mit der Druckerhöhung auf 50 bar ein 19 %iger Zuwachs an Produkt verknüpft. Auch die Selektivität der Reaktion kann gesteigert werden, ist davon aber in einem geringeren Maß betroffen.

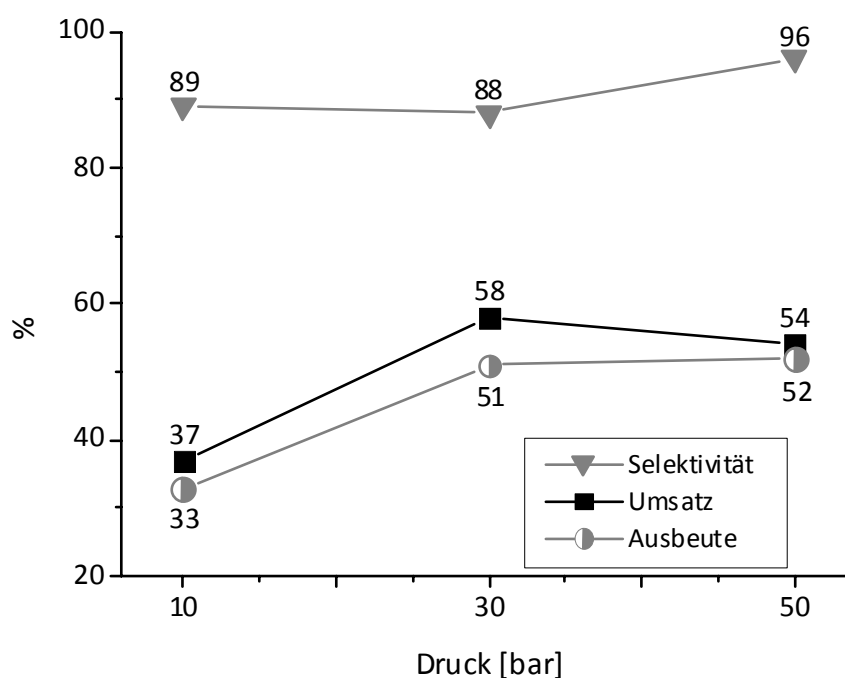


Abbildung 3.12: Druckverlauf der Redoxcarbonylierung.^[20] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol. Reaktionsbedingungen: $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 7\text{ h}$, Katalysator = [Co^{II}(Salophen)], $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN+NB}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$.

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die Redoxcarbonylierung druckabhängig ist. Wie auch schon *Benedini* für die oxidative Carbonylierung von Anilin gefunden hat,^[59, 60] lässt sich bei Verwendung von höheren Arbeitsdrücken mehr Carbamat gewinnen. Es konnten keine größeren Mengen Harnstoff detektiert werden. Eventuell könnte bei Anwendung von noch höheren Drücken der Umsatz und die Ausbeute weiter gesteigert werden.

3.3.8 Der Einfluss der Katalysatorkonzentration auf die Redoxcarbonylierung

Damit ein Katalysator in einem industriellen Prozess Anwendung findet, muss dieser über eine hohe Lebensdauer sowie Aktivität verfügen. Die Lebensdauer eines Katalysators kann besonders gut bei niedrigen Konzentrationen studiert werden, da der Verlust von geringen Mengen nicht mehr kompensiert werden kann. Dies führt auch zu dem Rückgang der Aktivität und verursacht zusätzlich Kosten, die eine mögliche Anwendung unpraktikabel machen. (Daher sind Katalysatoren gefordert, die äußerst langlebig sind und in geringen Konzentrationen angewendet werden können.)

Kenngößen, um die diversen Katalysatoren vergleichen zu können, sind die TON (*turn over number*) und TOF (*turn over frequency*). Erstere gibt die Zahl der durchlaufenen Katalysezyklen pro Katalysatormolekül an, also die Lebensdauer. Letztere spiegelt die Katalysegeschwindigkeit wider.^[61] Tabelle 3.11 zeigt die TON- und TOF-Werte der zwei verwendeten Standardkatalysatoren der Redoxcarbonylierung bei einer Konzentration von 0.5 Mol% bezogen auf Nitrobenzol.

Tabelle 3.11: Errechnete TON- und TOF-Werte der Katalysatoren in der Redoxcarbonylierung mit einer Konzentration von 0.5 Mol%.

Eintrag	Katalysator	TON	TOF [h ⁻¹]
1	[Co ^{II}](Salophen)]	343	49
2	[Co ^{II}](Salen)]	178	25

Anmerkung: Die TOF-Werte wurden nach sieben Stunden bestimmt.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Ein Vergleich mit den Literaturwerten ergibt,^[14] dass zwar einige Systeme wie 3 [Pd(OAc)₂] / 3 Phen, 8 TFA (TOF = 972 h⁻¹)^[8] oder 3 [Pd(Tfa)₂] / 70 Phen, Ag(Tfa), 30 *p*-TsOH (TOF = 788 h⁻¹)^[44] in der Lage sind, den gelisteten TOF-Wert von [Co^{II}(Salophen)] zu übertreffen. Allerdings weisen andere Palladiumkatalysatoren wie [Pd(Phen)(OAc)₂] / 4 CuCl₂ (TOF = 5 h⁻¹)^[62] schlechtere TOF-Werte auf. Ein genauer Vergleich kann an dieser Stelle nicht erfolgen, da keines der Palladium-basierten Katalysatorsysteme 200 Mol% des Promotors Anilin benötigt. Beispielsweise Damit zeigt sich die Überlegenheit der wesentlich billigeren Cobaltverbindungen.

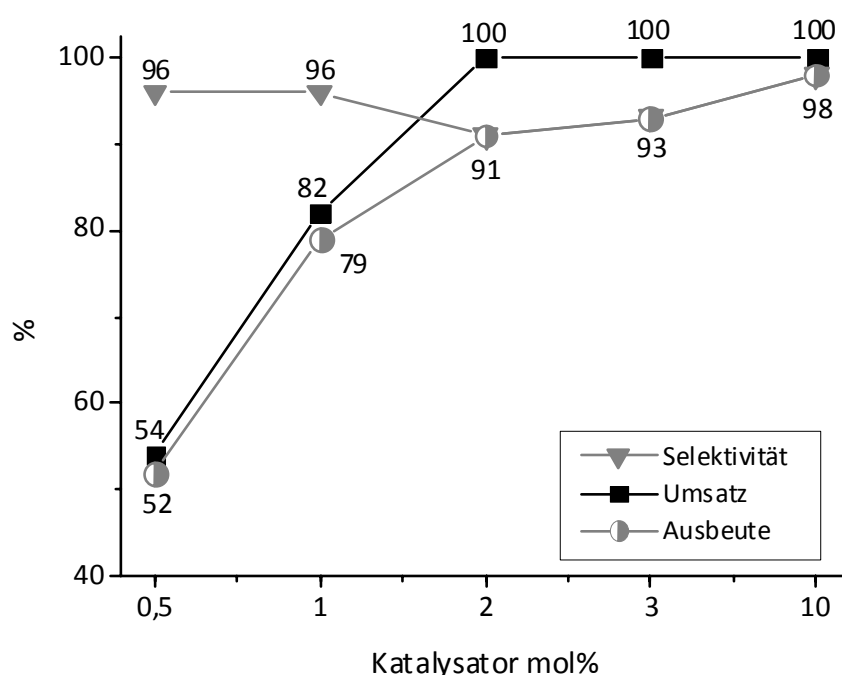


Abbildung 3.13: Der Einfluss der Katalysatorkonzentration.^[20] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol. Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar, t = 7 h, Katalysator = [Co^{II}(Salophen)], n_{AN}/n_{NB} = 2:1, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, n_{Kat}/n_{Cokat} = 1:1, n_{MeOH}/n_{NB} = 25:1.

Durch die kontinuierliche Erhöhung der Katalysatorkonzentration von 0.5 auf 10 Mol% kann die Ausbeute an Carbamat von 52 % auf 98 % gesteigert werden. Die Carbonylierungsreaktion verläuft schon bei geringen Konzentrationen (0.5 Mol%, n_{Kat}/n_{NB} = 1:200) hochselektiv, so dass die Selektivität von der Menge an eingesetzten Cobaltkatalysator weitestgehend unbeeinflusst bleibt. Allerdings ist ein leichter Abfall bei

Verwendung von 2 bzw. 3 Mol% $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ im Vergleich zu 0.5 Mol% zu beobachten, der nicht erklärt werden kann. Ab einer Konzentration von 2 Mol% werden vollständige Umsätze beobachtet.

Anhand dieser Resultate ist ersichtlich, dass schon mit geringen Katalysatorkonzentrationen gute Ergebnisse erzielt werden können. Der Einsatz von 10 Mol% $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ erscheint nicht empfehlenswert, da die Werte für die Ausbeute und Selektivität nur um wenige Prozentpunkte zu dem Eintrag von 2 Mol% verbessert sind.

Die hohen Selektivitätswerte bei Anwendung von niedrigen Katalysatorkonzentrationen sprechen für eine relativ hohe Beständigkeit der Schiff-Basenkomplexe. Sollte es zur vermehrten Katalysatordesaktivierung kommen, dann wäre ein unselektiverer Verlauf der Reaktion zu beobachten. Daher spielen die Hydrolyseanfälligkeit^[63] bzw. andere Zerfallswege der Katalysatoren bei einmaliger Verwendung eine untergeordnete Rolle. Weitere Hinweise könnten durch mehrmalige Anwendung des Katalysators in aufeinander folgenden Experimenten oder kontinuierlicher Verfahrensweise gewonnen werden.

3.3.9 Schiff-Basenkomplexe mit anderen Metallen als Katalysatoren in der Redoxcarbonylierung

3.3.9.1 Komplexe vom Salophen-Typ als Katalysatoren

Khan et al.^[64, 65] publizierten eine Reihe von Schiff-Basenkomplexen wie $\text{K}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Salophen})\text{Cl}_2]$ und $\text{K}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Salen})\text{Cl}_2]$, die die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol katalysieren. Im Unterschied zu den hier beschriebenen Cobaltkatalysatoren verwendeten *Khan et al.* weder saure Promotoren noch Anilinzusätze. Die besten Ergebnisse wurden mit einer Katalysatorkonzentration von 2.5 Mol%, 160 °C und 15 bar CO gewonnen. Als Vergleich kann nur die von den Autoren angegebene TOF-Wert herangezogen werden, der für den besten Katalysator $\text{K}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{Salophen})\text{Cl}_2]$ 82 h^{-1} beträgt.^[65]

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Aufbauend auf diesen Bericht sollten in zwei unabhängigen Screenings die Schiff-Basenkomplexe der 3d-Metall von Cr bis einschließlich Cu auf ihre katalytische Aktivität untersucht werden.

In Abbildung 3.14 sind die Ergebnisse bei Variation des Metalls mit Salophen als Komplexbildner illustriert. Hierbei wurde mit nur 10 % Anilin gearbeitet, da der Anilineffekt erst nach dieser Versuchsreihe eingehend untersucht wurde. Zudem wurde mit sehr hohen Katalysatorkonzentrationen (10 Mol%) gearbeitet, um auch die geringste katalytische Aktivität der Komplexe zu erfassen.

Die Ergebnisse dieser Testreihe lassen sich in drei Gruppen von Komplexen unterschiedlicher Aktivität beschreiben. Zu der ersten Gruppe gehört nur die Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, bei deren Anwendung vollständiger Umsatz ein hochselektiver Verlauf der Reaktion festgestellt werden kann.

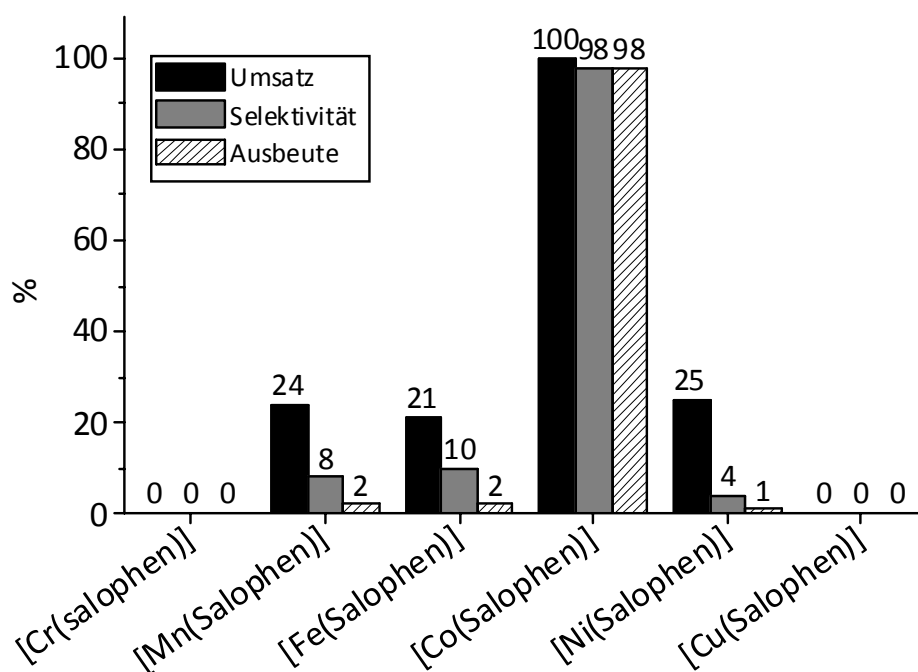


Abbildung 3.14: Die Katalysatoren vom Salophen-Typ als Katalysatoren der Redoxcarbonylierung.^[20] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol. Reaktionsbedingungen: $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ bar}$, $t = 7\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:10$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:11$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 0.1:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Die zweite Gruppe beinhaltet die Komplexe mit Mangan, Eisen und Nickel. Selbst bei hohen Katalysatorkonzentrationen werden nur knapp 20 bis 25 % der Edukte umgesetzt und maximal ein bis zwei Prozent Methyl-*N*-phenylcarbammat gewonnen.

Die dritte Gruppe setzt sich aus den Schiff-Basenkomplexen $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ zusammen, die völlig inaktiv bezüglich der Carbamatbildung sind. Das Startmaterial konnte zu 100 % wiedergewonnen werden.

Kombiniert man die Ergebnisse aus dieser Versuchsreihe mit den Erkenntnissen von *Khan et al.*, dann müsste noch zusätzlich ein Screening mit 4d- bzw. 5d-Schiffbasenkomplexen erfolgen. Dies bleibt zukünftigen Untersuchungen vorbehalten, da der Fokus der Untersuchungen bei den kostengünstigen 3d-Metallen bleiben sollte.

Wie sehr doch die reduktive Carbonylierung von Nitrobenzol vom gewählten abhängt, zeigen die Arbeiten von *Cenini et al.*^[9] Gegenstand der Untersuchungen war das Rutheniumtetracarbonyl $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, was einen hochselektiven Katalysator in der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol darstellt. Die analogen Carbonyle, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ und $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, weisen eine vergleichsweise geringe Aktivität auf.

3.3.9.2 Die Komplexe vom Salen-Typ als Katalysatoren

Es wurden dieselben Versuchsbedingungen wie für die Testreihe der Salophen-Komplexe angewendet. Der Trend, welcher für $[M^{II}(\text{Salophen})]$ beobachtet wurde, setzt sich auch bei den $[M^{II}(\text{Salen})]$ -Komplexen fort. Nur die entsprechende Cobaltverbindung ist hochaktiv, während mit den anderen Komplexverbindungen äußerst geringe oder gar keine Ausbeuten erhalten werden.

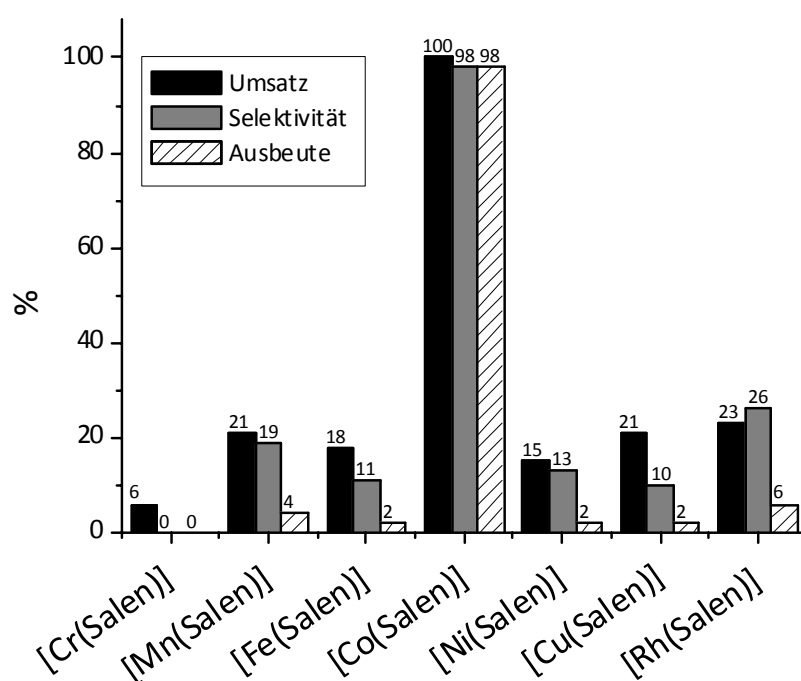


Abbildung 3.15. Die Katalysatoren vom Salen-Typ als Katalysatoren der Redoxcarbonylierung.^[20] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol. Reaktionsbedingungen: $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ bar}$, $t = 7\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:10$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:11$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 0.1:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$.

Eine mögliche Erklärung für die geringe Aktivität des $[\text{Fe}^{II}(\text{Salen})]$ liefern *Floriani* und *Fachinetti*.^[66] Die Autoren setzten $[\text{Fe}^{II}(\text{Salen})]$ mit Nitrobenzol in aprotischen Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , THF) bei Raumtemperatur um. Als Produkte der Umsetzung wurden der dimere

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Komplex $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Salen})]_2\text{O}$ und Azoxybenzol identifiziert. Letzteres wurde aus der Disproportionierungsreaktion von zwei Molekülen Nitrosobenzol gebildet. Nitrosobenzol stellt somit das eigentliche Produkt der $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ -Reduktion dar. In Gegenwart des Schiff-Basenkomplexes wird das Azoxybenzol nicht weiter zu Azobenzol reduziert.^[66]

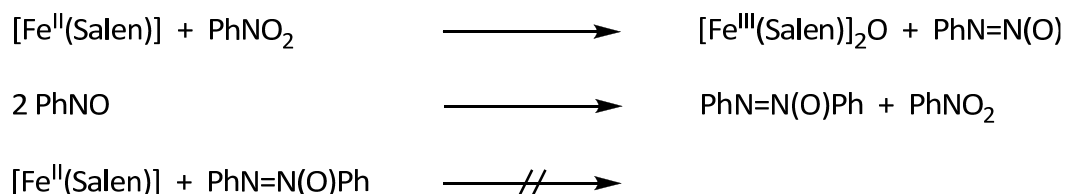


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der von *Floriani et al.* durchgeführten Experimente.^[66]

Es bleibt daher äußerst fraglich, ob die Kupplungsprodukte Azobenzol und Azoxybenzol von dem Eisenkatalysator in MPC umgewandelt werden können. Eigene Ergebnisse, die später vorgestellt werden, zeigen, dass beide Verbindungen Nebenprodukte der cobaltvermittelten Redoxcarboxylierung sind, die nicht weiter reduziert werden können. Im Falle der anderen 3d-Metall-Schiffbasen müssen auch Komplexe gebildet werden, die wie das $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Salen})]_2\text{O}$ unreaktive Spezies in der MPC-Synthese darstellen.

3.3.10 Zusammenfassung in Bezug auf die optimalen Reaktionsparameter

Tabelle 3.12 zeigt die optimierten Reaktionsparameter (Kat = $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, Cokat. = *p*-Toluolsulfonsäure). Es konnte gezeigt werden, dass ein Anilinzusatz von 200 Mol% die Carbonylierungsreaktion von Nitrobenzol erheblich beschleunigt. Nach dem heutigen Kenntnisstand stellt Anilin zudem ein Intermediat der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol dar (vgl. Kapitel 3.3.1). Anschließend erfolgt die Carbonylierung des Anilins, welche u. a. *N,N'*-Diphenylharnstoff liefert. Das DPU kann durch Methanolyse in Methyl-*N*-phenylcarbammat überführt werden. Hierbei haben sich besonders 170 °C und 50 bar Aufpressdruck (bei Raumtemperatur) bewährt. Ab einer Reaktionszeit von sieben

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Stunden werden hohe Selektivitäten erzielt. Die gewählte Reaktionsdauer von 7 Stunden stellt ein Kompromiss aus arbeitstechnischen Gründen dar. Weder halogenidhaltige noch wasserentziehende Substanzen üben einen positiven Effekt auf die Katalyse aus. Allein ein saurer Cokatalysator wird benötigt.

Tabelle 3.12: Die optimalen Reaktionsbedingungen der Redoxcarbonylierung.

Eintrag	Kat. [Mol%]	Cokat. [Mol%]	T [°C]	p [bar]	t [h]	$n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}}$	Umsatz [%]	Selek. [%]	Ausbeute [%]
1	2	2	170	50	7	2	100	91	91
2	0.5	0.5	170	50	7	2	54	96	52

Reaktionsbedingungen: Katalysator = $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, Cokatalysator: *p*-Toluolsulfonsäure. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

3.4 Die Ergebnisse der Redoxcarbonylierung

3.4.1 Cobaltkomplexe mit zweizähnigen Chelatliganden als Katalysatoren

Der Arbeitsaufwand für die Darstellung der hochaktiven Cobaltkatalysatoren wie $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ oder $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ ist vergleichsweise gering. Ein Nachteil der Schiff-Basenkomplexe ist deren Hydrolyseanfälligkeit. In der Palladium-katalysierten Carbonylierung von Nitrobenzol finden oft Koordinationspolymere wie PdCl_2 oder $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in Verbindung mit zweizähnigen Neutralliganden (z. B.: 1,10-Phen) Anwendung.^[14, 40] Die Übertragung der Arbeitsweise aus den Palladiumkatalysen auf binäre Cobaltsalze (z. B.: $\text{Co}(\text{OAc})_2$) wäre mit noch geringeren Kosten verbunden. Zudem sind Chelatbildner wie das 1,10-Phenanthrolin gegen Hydrolyse beständig.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

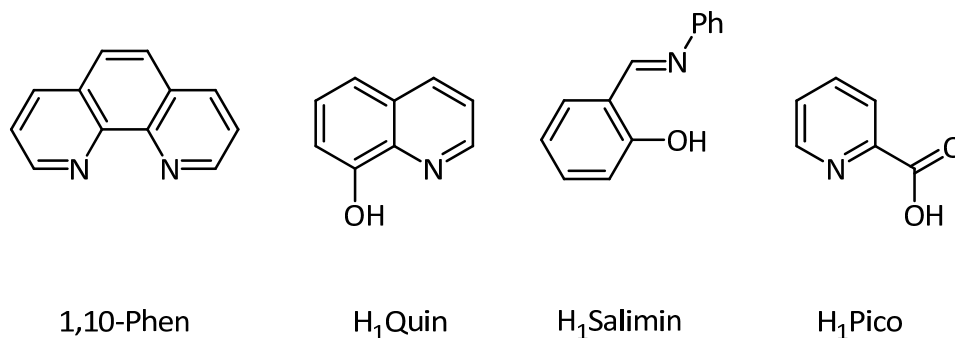


Abbildung 3.17. Erklärung zu Tabelle 3.13 und 3.14.

Tabelle 3.13: Binäre Cobaltsalze bzw. Komplexe mit zweizähligen Liganden als Katalysatoren der Redoxcarbonylierung bei 0.5 Mol% Kat.^[39]

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	-	9	-	-
2	Co ^{II} (OAc) ₂	2	50	1
3	Co ^{II} (OAc) ₂ + 2 Äq 1,10-Phen	6	50	2
4	Co ^{II} (Acac) ₂	6	50	3
5	[Co ^{II} (Salimin) ₂]	5	40	2
6	[Co ^{II} (Quin) ₂]	4	50	2
7	[Co ^{II} (Pico) ₂]	3	30	1
8	[Co ^{II} (Salophen)]	54	96	52

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Die in Tabelle 3.13 aufgeführten Katalysatoren wurden in einer Konzentration von 0.5 Mol% (bezogen auf NB) eingesetzt. Alle gelisteten Cobalt(II)-Verbindungen, ausgenommen die Referenz aus Eintrag 8, sind keine besonders aktiven Katalysatoren, da sie weniger als sieben Prozent des Startmaterials umsetzen. Die erhaltenen Ausbeuten fallen dementsprechend niedrig aus. Einige der Experimente wurden daher nochmals mit 2 Mol% Katalysatorkonzentration wiederholt (Tabelle 3.14).

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Hier wird jedoch der generelle Trend fortgesetzt. Binäre Cobaltsalze sind ausgesprochen schlechte Katalysatoren (Eintrag 2). Die Aktivität kann auch durch Zusatz von neutralen, zweizähligen Chelatliganden nicht entscheidend heraufgesetzt werden (Eintrag 3 und 4). Im Gegensatz zu der palladiumkatalysierten Carbonylierung von Nitrobenzol,^[15, 38] hat sich der Zusatz von 1,10-Phenanthrolin nicht bewährt.

Tabelle 3.14: Binäre Cobaltsalze bzw. Komplexe mit zweizähligen Liganden als Katalysatoren der Redoxcarbonylierung bei 2 Mol% Kat.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	-	9	-	-
2	Co ^{II} (OAc) ₂	14	14	2
3	Co ^{II} (OAc) ₂ + 1 Äq 1,10-Phen	20	35	7
4	Co ^{II} (OAc) ₂ + 2 Äq 1,10-Phen	20	25	5
5	[Co ^{II} (Salimin) ₂]	57	33	18
6	[Co ^{II} (Salophen)]	100	91	91

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, n_{Kat}/n_{NB} = 1:50, n_{Kat}/n_{NB+AN} = 1:150, n_{AN}/n_{NB} = 2:1, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, n_{Kat}/n_{Cokat} = 1:1, n_{MeOH}/n_{NB} = 25:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Auch mit Komplexen wie das [Co^{II}(Salimin)₂], in dem das Cobaltatom von zwei monoanionischen Liganden chelatisiert wird (Eintrag 5), kann das Katalyseergebnis von [Co^{II}(Salophen)] bei weitem nicht erreicht werden.

Die Erklärung der vergleichsweise schlechten Resultate kann im Wesentlichen mit dem Auftreten von Co(III)-Verbindungen begründet werden, die in dem postulierten Katalysezyklus (siehe Abschnitt 3.2.13.12) durchlaufen werden müssen. Das favorisierte Koordinationspolyeder von Co(III)-Verbindungen ist das Oktaeder. Solche Komplexe können beispielsweise durch Ligandumverteilung während der Katalysereaktion gebildet werden. Sie sind koordinativ gesättigt und können erst nach erfolgter Dissoziation eines Liganden, was der limitierende Faktor sein könnte, mit Substrat oder Kohlenmonoxid reagieren.

Die geringe Aktivität der Cobaltverbindungen könnte auch mit deren Struktur verknüpft sein. Kristallstrukturanalysen von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salimin})_2]$ belegen, dass es sich um einen tetraedrischen Komplex handelt.^[67] Dies könnte das Oxidationspotential der Verbindung in der Art beeinflussen, dass eine andere Reaktivität gegenüber Nitrobenzol resultiert. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ ist dagegen ohne zusätzliche Ligation ein quadratisch planarer Komplex.

3.4.2 Cobaltkomplexe mit tridentaten $\text{N}_1\text{O}_2^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren

Ausgehend von dem Salophen-Liganden, der als Cobaltkomplex den besten Katalysator der Redoxcarboxylierung darstellt, soll eine neue Ligandklasse erschlossen werden. Durch Abstraktion eines Seitenarmes des $\text{H}_2\text{Salophen}$ wird der neue dreizählige, dianionische Chelatligand H_2Sap generiert (Abbildung 3.18). Prinzipiell ist diese Art von Ligand befähigt, mit Cobalt im Verhältnis 1:1 oder 1:2 Komplexe zu bilden. In der Literatur wurden u. a. die Komplexe $\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2]$ ^[68] und $\text{Na}[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_2]$ ^[69] beschrieben. Die Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]_x$ wurde schon 1975 von *Kurusu et al.*^[70] veröffentlicht. Die tetramere Natur des DMSO-Adduktes wird in Kapitel 5 ausführlich anhand einer Röntgenstrukturanalyse diskutiert. Der in Tabelle 3.15 verwendete Komplex ist das Tetramer $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]_4$. Die Angaben zur Aktivität beziehen sich auf die hypothetisch monomere Einheit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$.

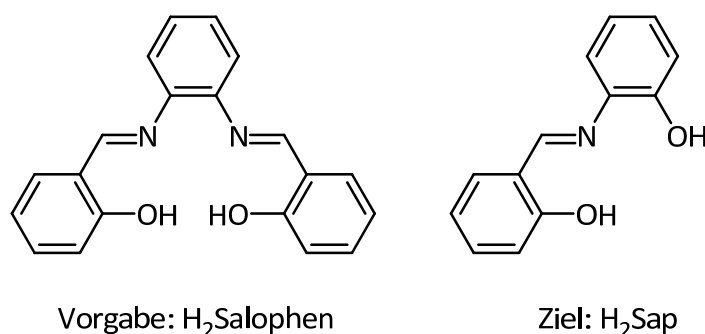


Abbildung 3.18: Vergleich von $\text{H}_2\text{Salophen}$ und H_2Sap .

Tabelle 3.15: Cobaltkomplexe mit $N_1O_2^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren der Redoxcarbonylierung bei 2 Mol% Kat.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[Co^{II}(Sap)]$	7	57	4
2	$[Co^{II}(Salophen)]$	100	91	91

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, $n_{Kat}/n_{NB} = 1:50$, $n_{Kat}/n_{NB+AN} = 1:150$, $n_{AN}/n_{NB} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{Kat}/n_{Cokat} = 1:1$, $n_{MeOH}/n_{NB} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Die Edukte können bei Anwendung von $[Co^{II}(Sap)]_4$ als Katalysator fast vollständig wieder gewonnen werden. Demzufolge wird eine sehr dürftige Ausbeute von 4 % erhalten. Da die Experimente unter optimalen Katalysebedingungen durchgeführt wurden, wurde von Experimenten mit anderen dreizähligen Liganden abgesehen. Erstaunlich ist allerdings das Ergebnis, dass das $[Co^{II}(Sap)]_4$ in der oxidativen Carbonylierung von Anilin den aktivsten aller getesteten Katalysatoren bei 2 Mol% darstellt (Kapitel 4.3.11). $[Co^{II}(Sap)]_4$ verfügt wie die binären Co(II)salze wohl nicht über das nötige Potential, Nitrobenzol zu Anilin zu reduzieren.

3.4.3 Cobaltkomplexe mit tetradentaten N_4^{2-} -Liganden als Katalysatoren

Die Arbeiten von *Leung et al.*^[46, 50] auf dem Gebiet der oxidativen Carbonylierung von Anilin haben gezeigt, dass CoN_4 -Komplexe diese Reaktion katalysieren. Daher sollten diese Verbindungen auch in der Redoxcarbonylierung als Katalysatoren eingesetzt werden.

Zuerst werden die Versuche mit einer Katalysatorkonzentration von 0.5 Mol% diskutiert. Zum besseren Verständnis sind die Abkürzungen bzw. die damit verbundenen Liganden in Abbildung 3.19 dargestellt. Der Btad-Ligand bindet wahrscheinlich als Radikaltrianion in dem Komplex $[Co^{III}(Btad^*)]$.^[71]

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

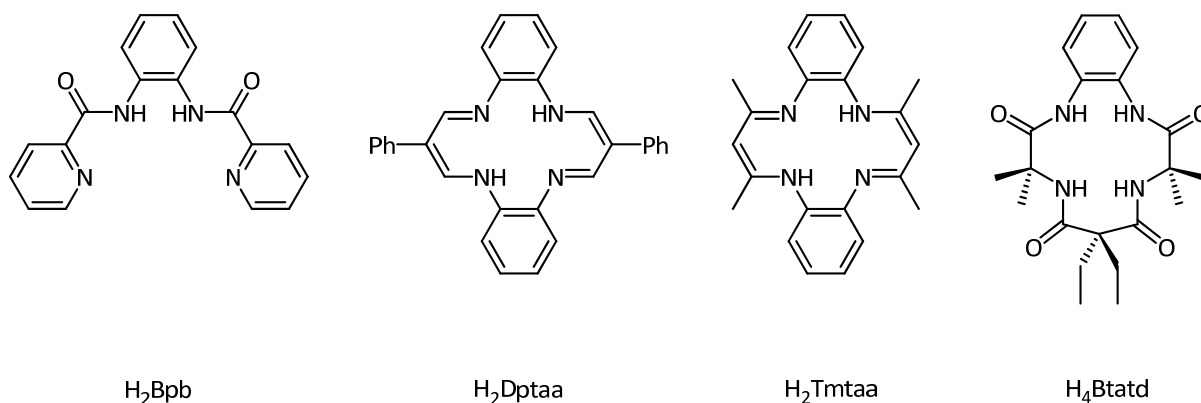


Abbildung 3.19: Erklärung zu Tabelle 3.16 und 3.17.

Tabelle 3.16: Cobaltkomplexe mit N_4^{2-} -Liganden als Katalysatoren der Redoxcarboxylierung bei 0.5 Mol% Kat.^[39]

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	[Co ^{II} (Pc)]	2	50	1
2	[Co ^{II} (Bpb)]	9	30	3
3	[Co ^{II} (Tpp)]	7	29	2
4	[Co ^{II} (Salophen)]	54	96	52

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Die Komplexe in der Tabelle 3.16 sind entsprechend nach der errechneten Selektivität geordnet. Der Eintrag 4 dient wiederum als Vergleichsexperiment. Die gelisteten Katalysatoren sind unselektiv und weisen daher eine geringe Aktivität auf. Dementsprechend wird deren Aktivität durch eine höhere Katalysatorkonzentration (2 Mol%) nicht wesentlich verbessert (Tabelle 3.17).

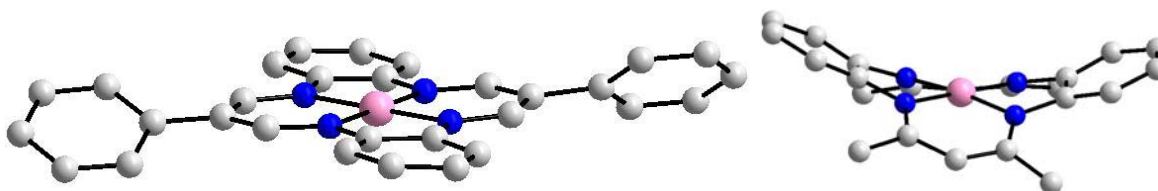
Die gelisteten Experimente aus Tabelle 3.17 wurden mit 2 Mol% Katalysator durchgeführt. Der Vergleich mit dem Referenzexperiment (Eintrag 7) belegt die geringe Aktivität der N_4^{2-} -Komplexe.

Tabelle 3.17: Cobaltkomplexe mit N_4^{2-} -Liganden als Katalysatoren der Redoxcarbonylierung bei 2 Mol% Kat.^[20]

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[Co^{II}(Pcs)]$	27	22	6
2	$[Co^{II}(Bpb)]$	23	26	6
3	$[Co^{II}(Tpp)]$	31	42	13
4	$[Co^{II}(Dptaa)]$	35	51	18
5	$[Co^{II}(Tmtaa)]$	4	75	3
6	$[Co^{III}(Btatd^*)]$	4	50	2
7	$[Co^{II}(Salophen)]$	100	91	91

Reaktionsbedingungen: $T = 170\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50\text{ bar CO}$, $t = 7\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:50$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:150$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Es wurde vermutet, dass die schlechte Löslichkeit in Methanol mit der geringen Aktivität der Komplexe zusammenhängt. Deswegen wurde zusätzlich das $[Co^{II}(Pcs)]$ synthetisiert (Eintrag 1). Dieser Komplex ist ein Phthalocyanin-Derivat, das an den vier Phenylringen des Liganden im Isomerengemisch zusätzlich noch jeweils eine SO_3Na -Gruppe trägt, wodurch die Löslichkeit in polaren Solventien wie Methanol extrem gesteigert wird.^[72] Der Tpp-Ligand (Tpp = Tetraphenylporphyrin) ist wesentlich selektiver als das $[Co^{II}(Pcs)]$. Anhand der Einträge 4 und 5 kann der Einfluss der Komplexgeometrie auf das Katalyseergebnis erläutert werden. Beide Komplexe verfügen über einen makrozyklischen Chelatliganden, der sich nur durch das Substitutionsmuster unterscheidet. Die Verwendung von $[Co^{II}(Dptaa)]$ (Abbildung 3.20, rechts) als Katalysator ergibt sechsmal mehr Carbamat (18 %) als dies für $[Co^{II}(Tmtaa)]$ der Fall ist.

**Abbildung 3.20: Die Kristallstrukturen von $[Co^{II}(Dptaa)]$ ^[73] und $[Co^{II}(Tmtaa)]$ ^[74]**

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Während das Cobaltatom in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Dptaa})]$ quadratisch planar koordiniert ist und die axialen Koordinationsstellen frei zugänglich sind (Abbildung 3.20, links), wird durch die sattelförmige Anordnung in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tmtaa})]$ eine apikale Position des Liganden für die mögliche Interaktion mit Substrat abgeschirmt. Alternativ hierzu können auch zwei *cis*-ständige freie Koordinationsstellen diskutiert werden, wie es bei $[\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{Tmtaa})(\text{H}_2\text{O})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ beobachtet wird.^[75] Beide Fälle sind nicht vorteilhaft, was anhand der Ergebnisse von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SalpryIn})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$ belegt werden kann. Als Schlussfolgerung hieraus ergibt sich, dass der quadratisch planare Komplex (Abbildung 3.20) eine höhere Aktivität in der Redoxcarboxylierung aufweist.

Die Planarität der Komplexverbindung scheint aber nicht der einzige Faktor zu sein, der Einfluss auf deren Aktivität in der Redoxcarboxylierung nimmt. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpb})]$ ist ebenfalls ein quadratisch planarer $\text{Co}(\text{II})$ -Komplex,^[76] der aber einen wesentlich unselektiveren Katalysator als $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Dptaa})]$ darstellt. Aus der Koordinationschemie ist bekannt, dass die höchsten Komplexbildungskonstanten beobachtet werden, wenn ein Metall mit dem Liganden abwechselnd Fünf- und Sechsringe ausbilden kann. Die wird bei $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpb})]$ jedoch nicht realisiert (Abbildung 3.21), was eine kleinere Komplexbildungskonstante zur Folge hat.^[20]

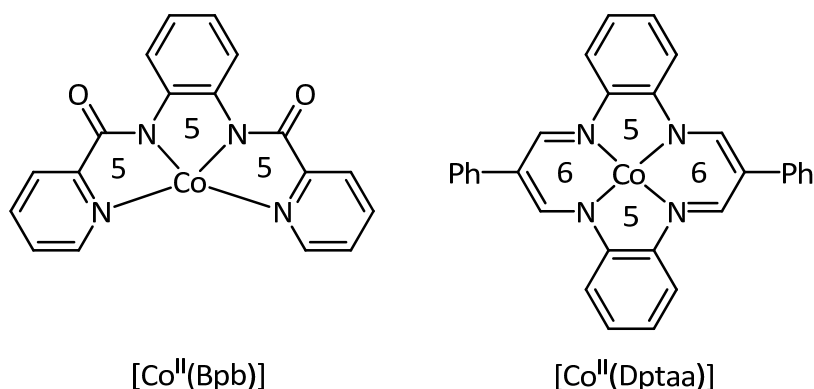


Abbildung 3.21: Ermittlung der zwischen Metall und Ligand ausgebildeten Ringe, um Rückschlüsse auf die Komplexbildungskonstante zu ziehen.^[20]

Keine der bisher getesteten Ligandklassen hat Anlass zu intensiveren Nachforschungen gegeben. Weder Neutralliganden (1,10-Phen) noch monoanionische N_1O_1^- oder

dianionische $\text{N}_1\text{O}_2^{2-}$ -/ N_4^{2-} -Liganden besitzen eine zu Salophen vergleichbare Aktivität. Daher beschränken sich weitere Untersuchungen der Redoxcarbonylierung auf die vierzähligen Liganden mit einem $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Donorset.

3.4.4 Cobaltkomplexe mit tetradentaten $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren

Zuerst sollen die Resultate bei einer Katalysatorkonzentration von 0.5 Mol% erörtert werden. Die Verbindungen $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$ setzen innerhalb der sieben Stunden Reaktionszeit ähnliche viel Edukt (45-54 %) um. Sie sind in Tabelle 3.18 nach absteigender Selektivität geordnet. Unangefochtener Spitzenreiter ist das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, dessen Aktivität ($U = 54\%$; $S = 96\%$) von keiner anderen Verbindung aus Tabelle 3.18 übertroffen werden. Leicht geringere Selektivitätswerte lassen sich für die chinolinbasierten Komplexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})]$ (89 %) und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$ (84 %) festhalten. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ ist im Gegensatz zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ ein unselektiverer Katalysator, der auch weniger Substrat umsetzt.

Tabelle 3.18: Cobaltkomplexe mit $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren der Redoxcarbonylierung bei 0.5 Mol% Kat.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$	54	96	52
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})]$	45	89	40
3	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$	51	84	43
4	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$	42	64	27
5	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salpryln})]$	5	20	1

Reaktionsbedingungen: $T = 170\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50\text{ bar CO}$, $t = 7\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Der letzte Eintrag in Tabelle 3.18 zeigt ein Beispiel, in dem Cobalt von einem $\text{N}_3\text{O}_2^{2-}$ -Chelat umgeben ist. Durch die zusätzlich okkupierte axiale Koordinationsstelle wird die katalytische Aktivität des Komplexes drastisch herabgesetzt, geradezu inhibiert. In beiden Komplexen, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, befindet sich das Cobaltion in einer quadratisch planaren Umgebung. Verzerrungen, die bis hin zu der β -*cis*-Anordnung des Chelats führen, können nur durch zusätzliche Ligation eines starken zweizähnigen Liganden hervorgerufen werden.^[77] Der Ethylendiaminspacer verleiht dem Salen-Liganden eine viel höhere Flexibilität. *Bolzacchini et al.*^[78] machen die β -*cis*-Anordnung des Liganden am Cobalt für die Generierung von Nebenprodukten (z. B. Azobenzol) der oxidativen Carbonylierung von Anilin verantwortlich.

Ein weiterer Faktor könnte die unterschiedliche Ausdehnung des π -Systems in beiden Liganden sein. Der Salophen- verfügt im Unterschied zum Salen-Ligand über ein vollständig konjugiertes aromatisches System, das ligandenzentrierte Radikalzustände besser stabilisieren kann. Es kann bis dato nicht ausgeschlossen werden, dass diese während der Katalysereaktion gebildet werden.

Bessere Ergebnisse können mit höheren Katalysatorkonzentrationen erhalten werden. Die Ergebnisse aus Tabelle 3.19 wurden mit einer Konzentration von 2 Mol% Katalysator erhalten und sind nach fallenden Selektivitätswerten geordnet. Zum besseren Verständnis der Tabelle 3.19 sind einiger der aufgelisteten Komplexe in Abbildung 3.22 dargestellt.

Die höchste Selektivität und Carbamatausbeute wird wiederum mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ erhalten. An zweiter Stelle steht das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$, das weniger Substrat als $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ umsetzt aber selektiver ist. Es ist auch selektiver als sein *N*-Butylanalogon (Eintrag 3).

Der bereits zuvor diskutierte Effekt der Ligandflexibilität wird durch die Einträge 3 und 7 bestätigt. Von beiden Komplexen besitzt das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})]$ den unflexibleren Liganden und stellt damit den aktiveren Katalysator dar. Dasselbe Phänomen stellten *Wehmann et al.*^[15] in der Palladiumkatalyse der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol mit zweizähnigen Chelatliganden wie 2,2'-Bipyridin und 1,10-Phenanthrolin fest.

Die Oxidationsstufe des anfänglich eingesetzten Cobaltkatalysators hat keinen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Salen-Komplexe (Eintrag 5 und 6). Unabhängig von der

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Oxidationsstufe des Cobaltions im eingesetzten Komplex wurden nahezu identische Umsätze und Selektivitäten erhalten. Dieser Umstand ist ein starker

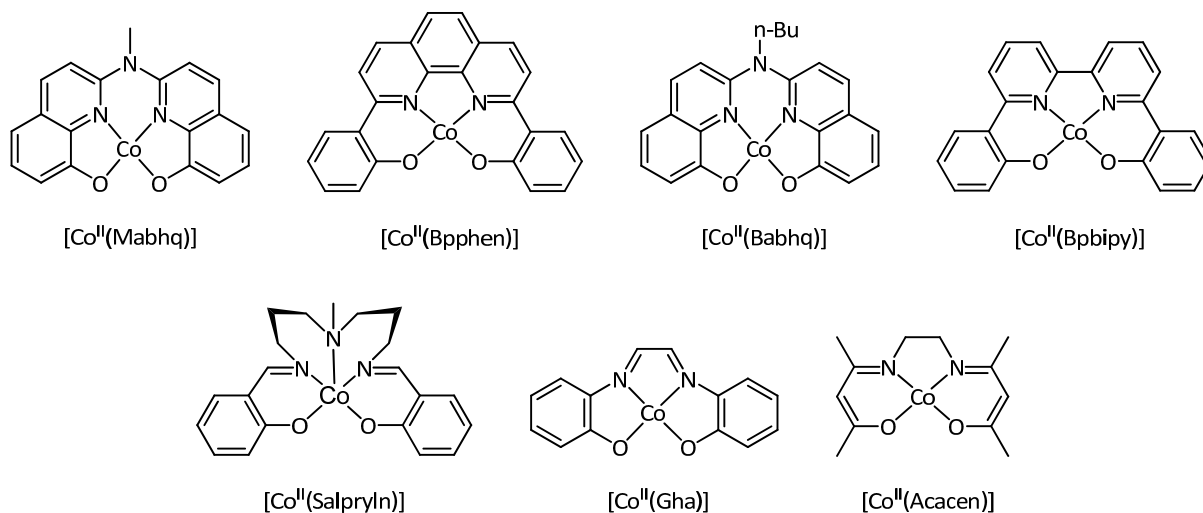


Abbildung 3.22: Erläuterung zu Tabelle 3.19.

Tabelle 3.19: Cobaltkomplexe mit $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren der Redoxcarboxylierung bei 2 Mol% Kat.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$	100	91	91
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$	87	95	83
3	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})]$	73	89	65
4	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})]$	78	85	66
5	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$	95	73	69
6	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})]\text{OAc}$	93	73	68
7	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpbipy})]$	83	78	65
8	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salpryln})]$	51	59	30
9	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Gha})]$	28	32	9
10	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Acacen})]$	34	12	4

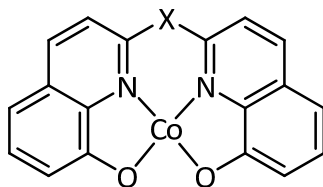
Reaktionsbedingungen: $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ bar CO}$, $t = 7\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:50$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:150$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Hinweis darauf, dass beide Oxidationszustände im Katalysezyklus durchlaufen werden. Beispielsweise konnten *Costa et al.*^[79] nachweisen, dass die Co(III)-Verbindungen mit Kohlenmonoxid zu Co(II)-Komplexen reduziert werden.

Andere vierzählige Schiff-Basenkomplexe (Einträge 9+10) erweisen sich nicht als gute Katalysatoren der Redoxcarbonylierung, obwohl sie das besonders bevorzugte $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Ligandmuster tragen. Das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Gha})]$ weist eine geringere Komplexbildungskonstante als die in den Einträgen 1 bis 7 aufgeführten Komplexe auf (vgl. hierzu Abbildung 3.21). Das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Acacen})]$ erliegt wahrscheinlich schneller der Hydrolyse als seine aromatischen Pendants. Auch aus diesem Grund wurden die Komplexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})]$ sowie $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpbipy})]$ dargestellt, da hier die Imineinheit in ein aromatisches System eingebettet und nicht mehr hydrolysierbar ist. Es bleibt daher noch in Langzeitstudien zu testen, ob die Lebensdauer dieser Komplexe besser als die der Schiff-Basenverbindungen ist.

3.4.5 Cobaltkomplexe mit unterschiedlich verknüpften Bis(8-hydroxyquinolin)-Liganden als Katalysatoren

Mit den Komplexen $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})]$ konnten in den bisherigen Tests viel versprechende Ergebnisse gewonnen werden (Kapitel 3.4.4). Aufgrund dieser Ergebnisse wurden weitere Vertreter dieser Ligandklasse synthetisiert, deren 8-Hydroxychinolineinheiten durch folgende Gruppen verknüpft werden: CH_2 , $\text{C}(\text{nBu})_2$, CO, NH und S (Abbildung 3.23).



mit X = CH_2 Mbhq, $\text{N-C}_4\text{H}_9$ Babhq, N-CH_3 Mabhq,
NH Abhq, S Tbhq, CO Cbhq, Nbhq $\text{C}(\text{n-Bu})_2$

Abbildung 3.23: Erläuterung zu Tabelle 3.20.

Tabelle 3.20: Cobaltkomplexe mit unterschiedlich verknüpften Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden als Katalysatoren der Redoxcarboxylierung bei 0.5 Mol% Kat.

Eintrag	Substituent X =	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	S	53	94	50
2	CH ₂	43	93	41
3	N-Bu	45	89	40
4	N-Me	51	84	43
5	C=O	28	75	21
6	N-H	21	57	12
7	C(<i>n</i> Bu) ₂	33	55	18
8	[Co ^{II} (Salophen)]	54	96	52
9	[Co ^{II} (Salen)]	42	64	27

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Die Ergebnisse mit den höchsten Selektivitätswerten in dieser Versuchsreihe sind in den Einträgen 1 bis 4 zusammengefasst. Das Schwefel-verbrückte Derivat [Co^{II}(Tbhq)] (Eintrag 1) ist bei 0.5 Mol% ein sehr effizienter Katalysator. Der Unterschied zu [Co^{II}(Mbhq)] (Eintrag 2) besteht in dem um 10 % höheren Umsatz bei vergleichbarer Selektivität. Ein massiver Abfall der katalytischen Aktivität ist für die gelisteten Verbindungen in den Einträgen 5 bis 7 festzustellen. Während mit der carbonylverbrückten Verbindung [Co^{II}(Cbhq)] immerhin noch ein hoher Selektivitätswert erreicht wird, sind [Co^{II}(Abhq)] und [Co^{II}(Nbhq)] recht unselektive Katalysatoren der Redoxcarboxylierung.

Im letzteren Fall scheinen die *n*-Butylgruppen die Interaktion mit den Substraten zu behindern. Diese Eigenschaft ist auch von Salen-Derivaten bekannt, die wegen des Substitutionsgrades der Ethylenbrücke (z. B. [Co^{II}(Saltmen)]) nur noch sehr langsam mit Sauerstoff reagieren.^[80] Eigentlich sollen die *n*-Butylgruppen des Nbhq-Liganden vor Deprotonierung oder der H-Abstraktion unter Bildung von benzyllischen Radikalen schützen. Eine der möglichen Autoxidationsreaktionen ist in Abbildung 3.24 dokumentiert.^[81]

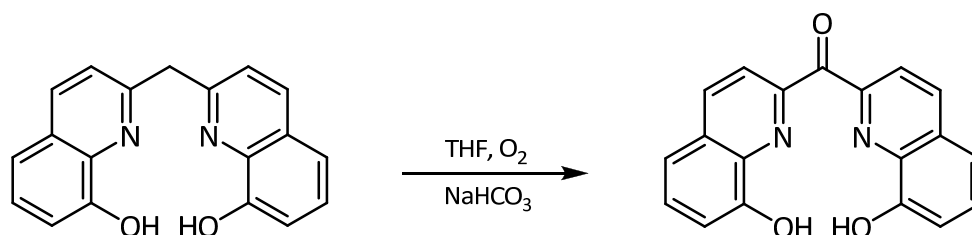


Abbildung 3.24: Oxidation des Mbhq-Liganden.^[81]

Jedoch spielt die Oxidation des Mbhq-Liganden während der Redoxcarbonylierung wohl eine untergeordnete Rolle, da kein Sauerstoff in den Autoklaven vorhanden sein sollte (Eintrag 2 und 5). Letzten Endes könnte aber diese Annahme nur durch ein Langzeitexperiment bestätigt werden. Es müsste dann ein langsamer Abfall der Aktivität des [Co^{II}(Mbhq)] bis zu dem Wert von [Co^{II}(Cbhq)] zu beobachten sein. Die plausible Erklärung für die unterschiedliche Aktivität sind elektronische Effekte, die von der Carbonylgruppe des Cbhq-Liganden induziert werden und die ausschlaggebend für die schlechteren Katalyseergebnisse sind.

Ein interessanter Trend kann bei näherer Betrachtung der Stickstoff-verbrückten Chinolinkomplexe festgehalten werden (*N*-Bu > *N*-Me > *N*-H). Je geringer der +I-Effekt des N-Substituenten ist, desto unselektiver ist der resultierende Cobaltkatalysator. Besonders eklatant sind die Unterschiede zwischen den Derivaten *N*-Me und *N*-H. Die zusätzliche inkorporierte Aminofunktion im Liganden kann Ausgangspunkt für diverse Nebenreaktionen sein. Beispielsweise könnten diese durch Reaktion mit Kohlenmonoxid carbonyliert werden oder aber deprotoniert werden, wobei ein trianionischer Ligand entsteht, der Co(III) im Komplex zu sehr stabilisiert.

3.4.6 Einfluss der sterischen Konformation der Cobaltkomplexe

In diesem Abschnitt soll überprüft werden, wie sich die Komplexgeometrie der Chelatverbindungen auf die Katalyseergebnisse der Redoxcarbonylierung auswirken. Die bisherigen Ergebnisse (Tabelle 3.17) deuten darauf hin, dass aus der Ligandanordnung um das Cobaltion auf dessen Aktivität in der Redoxcarbonylierung geschlossen werden kann. Daher wurde in dieser Versuchsreihe die Spacereinheit X zwischen den *N*-Donoratomen des Salen-Liganden kontinuierlich um weitere Methylengruppen erweitert.

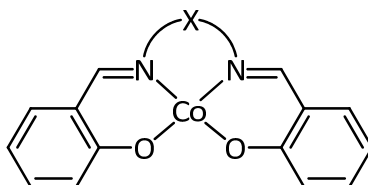


Abbildung 3.25: Erläuterung zu Tabelle 3.21.

Tabelle 3.21: Einfluss der Komplexgeometrie auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren der Redoxcarbonylierung bei 0.5 Mol% Kat.

Eintrag	n in (CH ₂) _n	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	2	95	73	69
2	3	12	42	5
3	4	12	25	3
4	6	13	23	3

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:50$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:150$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Die Verlängerung des Rückrates im Liganden führt zu einem massiven Abfall der Aktivität der korrespondierenden Cobaltkomplexe. Im Gegensatz zu [Co^{II}(Salen)] wird mit dem

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Komplex, für den $n = 3$ gilt, nur noch ein Zehntel des Substrates verbraucht. Der Trend wird durch die Einträge 3 und 4 in Tabelle 3.21 bestätigt.

Bekannterweise ist die Stereochemie der Cobaltkomplexe mit tetradentaten Schiff-Basenliganden von der Größe des gebildeten Chelatringes abhängig.^[82, 83] Während in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ das Cobaltion quadratisch planar vom Liganden umgeben wird, treten bei dem höheren Homologen ($n = 3$, *n*-Propylen) schon leichte Abweichungen von der planaren Struktur auf. Das *n*-Butylen-Derivat wird am besten als tetraedrisch verzerrter Komplex beschrieben. Durch weitere Verlängerung der Brücke wird schließlich erreicht, das Cobalt tetraedrisch koordiniert ist (Eintrag 4).

Daran anknüpfend wurde in dieser Arbeit erstmalig das $[\text{Co}^{\text{II}}(N\text{-Me-Salan})]$ synthetisiert, als Katalysator der Redoxcarbonylierung eingesetzt sowie die Molekülstruktur (siehe Kapitel 5 oder Abbildung 3.26) von dessen Bispyridinadduktes $[\text{Co}^{\text{II}}(N\text{-Me-Salan})(\text{py})_2]$ ermittelt.

Tabelle 3.22: Einfluss der Flexibilität des Liganden auf Aktivität der Cobaltkatalysatoren der Redoxcarbonylierung bei 2 Mol%.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$	95	73	69
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(N\text{-Me-Salan})]$	17	29	5

Reaktionsbedingungen: $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ bar CO}$, $t = 7\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:50$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:150$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Das $[\text{Co}^{\text{II}}(N\text{-Me-Salan})]$ ist nach Tabelle 3.22 ein schlechterer Katalysator der Redoxcarbonylierung als $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$. Die zugehörige Kristallstruktur des Bispyridinadduktes offenbart die Flexibilität des Liganden, da dieser das Metall im β -*cis*-Modus chelatisiert (Abbildung 3.26).

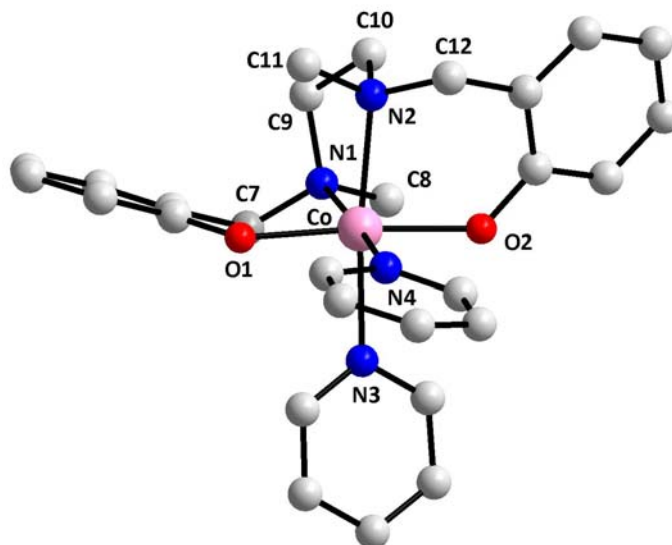


Abbildung 3.26: Die Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Me-Salan})(\text{py})_2]$.

Wiederum zeigt sich, dass eine erhöhte Flexibilität des Liganden die Aktivität des resultierenden Cobaltkomplexes herabsetzt. Damit ist bewiesen, dass quadratisch planare Cobaltkomplexe mit N_2O_2 -Liganden das bevorzugte Strukturmotiv darstellen. Die freien *trans*-ständigen Koordinationsstellen im Komplex dürfen von einzähnigen Liganden wie etwa H_2O oder MeOH okkupiert werden, ohne dass ein Leistungsabfall des Katalysators beobachtet würde.

3.4.7 Einfluss des Diaminobrückenfunktion der Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren

Aufbauend auf den Ergebnissen des vorangegangenen Kapitels sollen Komplexe mit unterschiedlichen Diaminspacern untersucht werden, die sich aber vor allem von 1,2-Ethylen- sowie 1,2-Phenylendiamin ableiten. Eine Übersicht bietet Abbildung 3.21.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

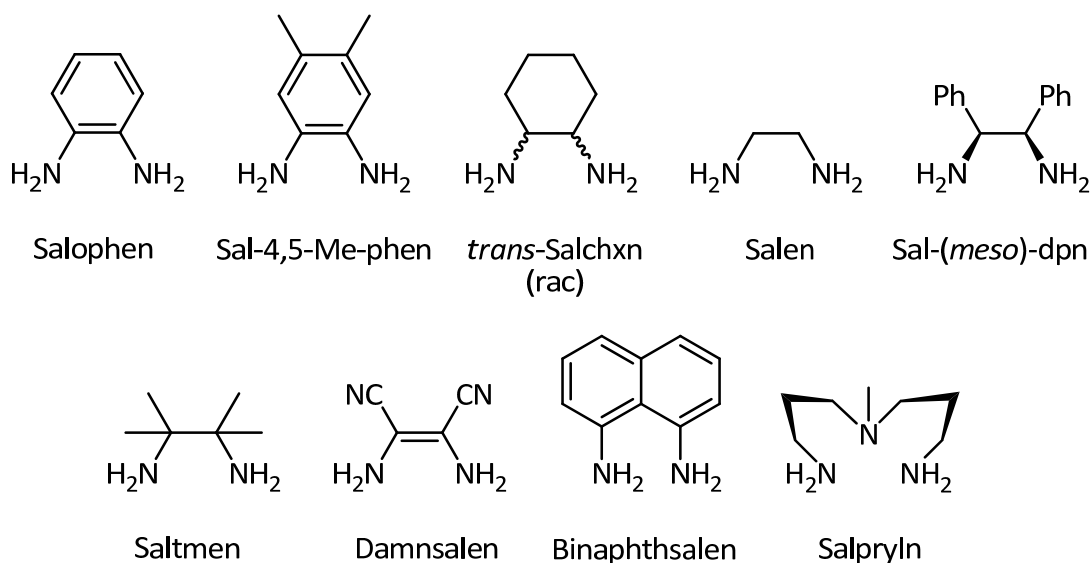


Abbildung 3.27: Erklärung zu Tabelle 3.23.

Tabelle 3.23: Einfluss des Diaminspacers der Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren der Redoxcarbonylierung bei 0.5 Mol%.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	[Co ^{II} (Salophen)]	54	96	52
2	[Co ^{II} (Sal-4,5-Me-phen)]	48	94	45
3	[Co ^{II} (Salchxn)]	46	93	43
4	[Co ^{II} (Salen)]	42	64	27
5	[Co ^{II} (Sal-(<i>meso</i>)-dpn)]	21	67	14
6	[Co ^{II} (Saltmen)]	10	70	7
7	[Co ^{II} (Damnsalen)]	10	60	6
8	[Co ^{II} (Binaphthsalen)]	3	30	1
9	[Co ^{II} (Salpryln)]	5	20	1

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Die Ergebnisse aus Tabelle 3.23 sind mit einer Katalysatorkonzentration von 0.5 Mol% erhalten worden und können in zwei Gruppen zusammengefasst werden. Zu der ersten Gruppe gehören die Einträge 1 bis 4, die sich durch relativ hohe Umsätze und Selektivitäten

auszeichnen. An erster Stelle bezüglich Selektivität und Ausbeute steht wiederum das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$. Durch die Methylsubstitution der Phenylendiaminbrücke wird ein leichter Rückgang der Aktivität des entsprechenden Cobaltkomplexes beobachtet (Eintrag 2). Das Resultat lässt die Vermutung zu, dass der elektronenreichere Komplex auch eine geringere katalytische Aktivität aufweist. Diese Beobachtung kann anhand des Eintrages 3 bestätigt werden, wenn man $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salchxn})]$ als hydriertes Salophen-Derivat auffasst. Fasst man $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salchxn})]$ als Salen-Derivat auf, dann kann zusätzlich der Schluss gezogen werden, dass die Verbindung mit dem unflexibleren Ligandregime aktivere Katalysatoren der Carbonylierungsreaktion sind.

Die Auswirkung des Substitutionsgrades des ausgewählten Diaminspacers Ethylendiamin kann anhand der Einträge 4 bis 6 gesehen werden. Mit der Zunahme an Substituenten im Rückgrat der Komplexe nimmt die Aktivität der Cobaltkatalysatoren ab. Durch sterische Wechselwirkungen zwischen Substrat und den Substituenten wird die Reaktionsrate der Carbonylierung herabgesetzt. Unter anderem berichteten *Bresciani*,^[84] *Calligaris*^[80] oder auch *Hirotsu*,^[85] dass durch die Verzweigung der Spacereinheit die Sauerstoffaffinität der entsprechenden Cobaltkomplexe abnimmt.

Der Ligand des Komplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Damnsalen})]$ verfügt über ein durchkonjugiertes π -System (vgl. Salophen). Die Verbindung ist damit strukturell zwischen $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ anzusiedeln. Sie stellt sozusagen das „missing link“ dar. Das entsprechende Ethendiamin ist synthetisch nicht zugänglich, so dass in der Darstellung des Liganden auf das Diaminomalonitril zurückgegriffen werden musste.

Das resultierende Katalyseergebnis der Redoxcarbonylierung fällt ernüchternd aus (Eintrag 7). Vermutlich üben die zwei inkorporierten Cyanogruppen aufgrund ihrer elektronenziehenden Natur (vgl. Eintrag 1 und 2 dazu) oder wegen ihrer Hydrolyseunbeständigkeit einen negativen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators aus. Beispielsweise können durch die Hydrolyse der Cyanogruppen Carbonsäurefunktionen generiert werden.^[86] Ein größeres Verhältnis von saurem Promotor zu Katalysator als zwei bedingt nach Abbildung 3.4 den Rückgang der katalytischen Aktivität des Katalysators.

Obwohl der Ligand des Komplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Binaphthsalen})]$ über ein vermeintlich starres Ligandgerüst und vollständig durchkonjugiertes π -System verfügt, ist diese Verbindung kein

guter Katalysator (Eintrag 8). Als Interpretationshilfe der Katalyseergebnisse müssen die Kristallstrukturanalysen der entsprechenden Titan- oder der Kupferverbindung hinzugezogen werden. Der Kupferkomplex ist nur leicht verzerrt.^[87] Dagegen nimmt der Ligand im Titankomplex die β -*cis*-Anordnung an.^[88] Die Struktur der Cobaltverbindung dürfte zwischen beiden Extremen liegen und die Anordnung des Chelats weicht somit von der geforderten quadratisch planaren ab.

3.4.8 Einfluss des α -Substituenten R^1 der Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren

Die Salen- und Salophen-Liganden können durch Einbindung substituierter Diamine derivatisiert werden. Eine weitere Möglichkeit der Derivatisierung bietet die Verwendung von Ketonen als Startmaterialien der Schiff-Basenkondensation. Dadurch gelingt die Synthese von Liganden und Komplexen, die in der α -Position (C7) substituiert sind (Abbildung 3.28). Es wurde auf Ketone mit $R^1 = \text{Me}, \text{Ph}$ zurückgegriffen. Das Leitmotiv dieser Versuchsreihe ist der Schutz der Imino-Funktionalität, die durch den sterischen Anspruch der R^1 -Substituenten schwerer von Nukleophilen angreifbar und somit auch schwerer hydrolysierbar sein sollte.

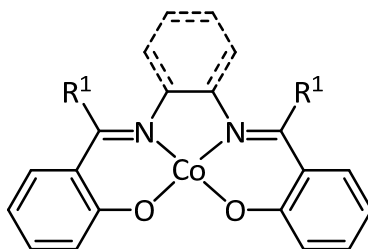


Abbildung 3.28: α -Substituent R^1 , vgl. Tabelle 3.24 und Tabelle 3.25.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Tabelle 3.24: Einfluss der α -Position des Salen-Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren der Redoxcarboxylierung bei 0.5 Mol% Kat.

Eintrag	R ¹	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	H	42	64	27
2	Me	48	88	42
3	Ph	40	85	34

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Der Austausch des Azomethinprotons gegen einen Rest R¹ hat den Leistungsanstieg der Salen-Katalysatoren zur Folge. Dabei ist dieser Effekt für R¹ = Me wesentlich ausgeprägter als für R¹ = Ph. In beiden Fällen kann ein Selektivitätszuwachs beobachtet werden, der bei Eintrag 2 zudem von einem leichten Umsatzplus begleitet ist. Der aktivste Katalysator aus Tabelle 3.24 ist das [Co^{II}(α -Me-Salen)]. Zwar kann die Leistung der Salen-basierten Katalysatoren durch die Substitution der α -Position verbessert werden, doch reichen die Resultate nicht gänzlich an die Werte des [Co^{II}(Salophen)] heran. Eine Erklärung für diesen Verlauf konnte bisher noch nicht gefunden werden. Es könnte aber mit der verbesserten Hydrolysebeständigkeit des [Co^{II}(α -Me-Salen)] im Vergleich zu [Co^{II}(Salen)] begründet werden.

Tabelle 3.25: Einfluss der α -Position des Salophen-Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren der Redoxcarboxylierung bei 0.5 Mol% Kat.

Eintrag	R ¹	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	H	54	96	52
2	Me	59	93	55
3	Ph	47	83	39

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Die Interpretation von Tabelle 3.25 fällt fast analog zu Tabelle 3.24 aus. Der α -methylsubstituierte Katalysator zeigt im Vergleich zu dem unsubstituierten Salophen-Komplex die höhere Aktivität. Jedoch wird die Einführung von Phenylgruppen in der α -Position des Liganden durch einen starken Leistungsabfall des entsprechenden Komplexes in der Redoxcarboxylierung begleitet. In diesem Punkt unterscheiden sich die beiden Komplexe mit α -substituierten Schiff-Basenliganden, denn bei den Salen-basierten Katalysatoren führt die Substitution des Azomethinprotons generell zu besseren Resultaten. Bei Betrachtung der Kristallstruktur des Pyridinadduktes $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$ wird klar, dass das Cobaltatom aufgrund sterischer Wechselwirkungen nicht mehr quadratisch planar von dem Liganden umgeben wird (Abbildung 3.20). Es tritt deutlich aus der N_2O_2 -Ligandenebene heraus. Das in der Katalyse eingesetzte Anilin dürfte ähnlich wie das in Abbildung 3.29 beschriebene Pyridin einen *doming*-Effekt hervorrufen.

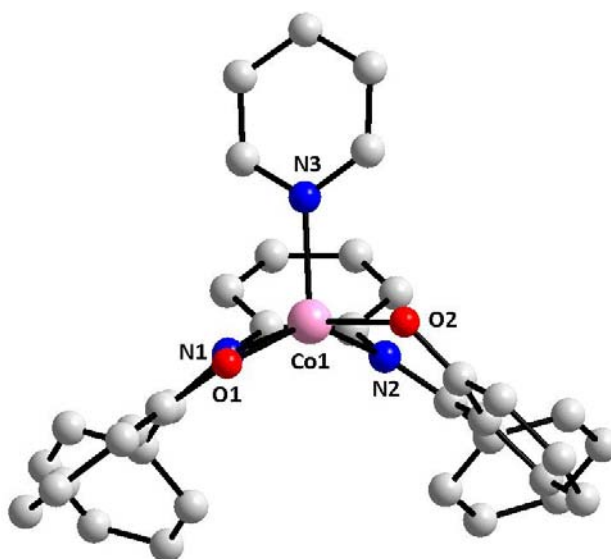


Abbildung 3.29: Die Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$.

Die Verzerrung bewirkt, dass der Ligand weder planar ist noch über ein perfekt durchkonjugiertes π -System verfügt. Dies sind Faktoren, die sich indirekt negativ auf das Katalyseergebnis auswirken.

3.4.9 Einfluss durch Substitution an der Salicylaldehydeinheit des Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren

Bozacchini et al.^[78] verwendeten substituierte Aniline als Substrate der oxidativen Carbonylierung mittels $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$. Sie konnten einen Zusammenhang zwischen dem *Hammett*-Parameter σ und dem Umsatz feststellen. Daraus wurde abgeleitet, dass im Übergangszustand Kohlenmonoxid in die Co-N-Bindung eines anionisch gebundenen Anilidoliganden inseriert. Da die Cobaltverbindungen als Katalysatoren der Redoxcarbonylierung bislang unbekannt waren, existieren keine vergleichbaren Untersuchungen. Die Arbeit von *Bolzacchini* war der Anlass, anstelle von substituierten Nitro- und Anilinoderivaten ringsubstituierte Liganden bzw. deren Cobaltkomplexe einzusetzen. Abbildung 3.30 dient zum besseren Verständnis der folgenden Abbildung 3.25 und 3.27.

Die in der Tabelle 3.26 verwendeten Katalysatoren können nach elektronischen Effekten der Substituenten eingeteilt werden. +I/M-Substituenten in der 5-Position des Salophen-Liganden erhöhen die katalytische Aktivität der Cobaltkomplexe (Eintrag 1 und 2). Allerdings bleiben die errechneten Selektivitätswerte leicht hinter dem von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ zurück. Dennoch ist das $[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-OMe-Salophen})]$ der aktivste Katalysator der Redoxcarbonylierung bei einer Konzentration 0.5 Mol% (bezogen auf NB).

Die andere Gruppe besteht aus Komplexen, die im Liganden elektronenziehende Gruppen aufweisen. Mit diesen Verbindungen lassen sich Umsätze zwischen 24 (5-Cl) bis 53% (5- CF_3) erzielen. Erstaunlicherweise zeichnen sich das Fluor- und Chlor-substituierte Derivat durch einen hochselektiven Umsatz aus (Eintrag 5 und 7). Insgesamt ist deren Aktivität aber durchweg geringer als die von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

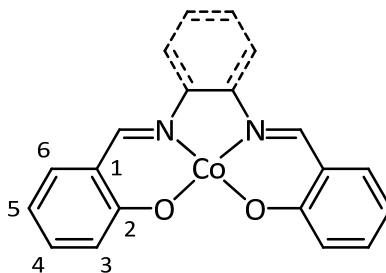


Abbildung 3.30: Erläuterung für Tabelle 3.26 und 3.27.

Tabelle 3.26: Einfluss durch Substitution an der Salicylaldehydeinheit des Salophen-Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren der Redoxcarbonylierung bei 0.5 Mol%.

Eintrag	Substituent	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	5-OMe	67	90	60
2	5-Me	64	88	56
3	5-H	54	96	52
4	5-CF ₃	53	74	39
5	5-F	37	92	34
6	5-Br	33	79	26
7	5-Cl	24	88	21
8	3,5- <i>t</i> Bu	15	40	6
9	3,5-Br	8	50	4

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Zusätzlich muss noch in 5- bzw. 3,5-substituierte Derivate unterteilt werden. Unabhängig von den elektronischen Effekten der Substituenten setzten letztere kaum Substrat um.

Geht man davon aus, dass zuerst die Reduktion des Nitrobenzols erfolgt, dann sollten elektronenreiche Komplexe den Nitroaromaten schneller reduzieren. Die Experimente bestätigen diese Annahme (Eintrag 1 und 2). Befindet sich im Salicylaldehydbaustein des Liganden ein zusätzlicher Substituent, dann ist die Aktivität der Katalysatoren auch von den sterischen Effekten der Substituenten abhängig. Die *tert*-Butylgruppe ist ein +I-Substituent,

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

so dass der Cobaltkomplex aus Eintrag 8 nach den Erfahrungen mit elektronenreichen Cobaltkomplexen ein guter Katalysator sein sollte. Im gleichen Zug ist dieser Substituent sterisch anspruchsvoll und kann nach *Huber et al.*^[89] die Interaktion mit anderen Molekülen wie Sauerstoff behindern. (Im Falle des von *Huber* untersuchten Salenderivates führt eine *tert*-Butylgruppe in 3-Position zu in der geringen Sauerstoffaffinität der Cobaltverbindung.) Der Unterschied zu dem Dibromoderivat aus Eintrag 9 besteht darin, dass sich hier sowohl sterische als auch elektronische Faktoren verstärken.

Tabelle 3.27: Einfluss durch Substitution an der Salicylaldehydeinheit des Salen-Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren der Redoxcarbonylierung bei 0.5 Mol%.

Eintrag	Substituent	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	5-Me	40	80	32
2	5-OMe	37	75	28
3	H	42	64	27
4	5-CF ₃	25	80	20
5	5-Cl	33	79	26
6	5-Br	23	74	17
7	5-F	22	68	15

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Tabelle 3.26 zeigt die Katalyseergebnisse der in 5-Position substituierten Salen-Komplexe. Die Versuchsreihe wurde mit einer Katalysatorkonzentration von 0.5 Mol% durchgeführt. Bei Betrachtung der Tabelle wird ersichtlich, dass auch hier die Einführung von +I/+M-Substituenten im Salicylaldehydteil der Liganden eine höhere Aktivität der Cobaltkatalysatoren bedingt (Eintrag 1 und 2). Elektronenziehende Substituenten beeinflussen die Katalyse in negativer Weise (Einträge 4 bis 7). Es kann dieselbe Argumentation wie zur Begründung der Ergebnisse von Tabelle 3.26 herangezogen werden. Aufgrund der Erfahrungen mit den disubstituierten Schiff-Basenkomplexen des Salophen-Typs wurden die Salenanaloga nicht synthetisiert.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Die Annelierung des Salicylaldehydbausteines kann ebenfalls als Substitutionseffekt aufgefasst werden. Die Naphthaldehyd-basierten Komplexe sind in Abbildung 3.31 dargestellt.

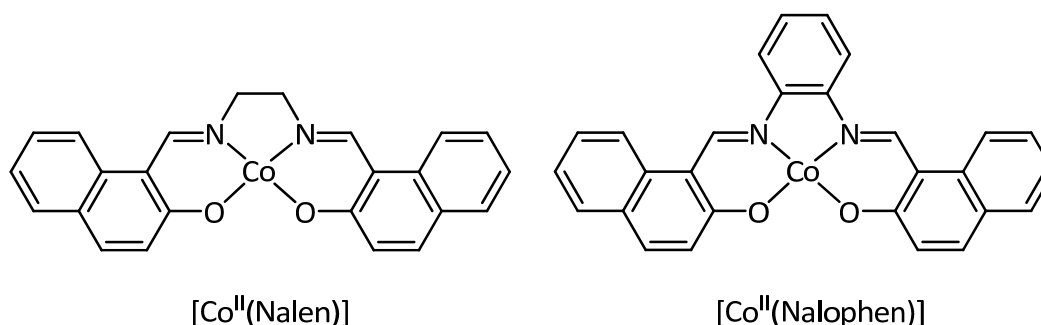


Abbildung 3.31: Erläuterung zu Tabelle 3.28.

Tabelle 3.28: Einfluss durch Austausch der Salicylaldehyd- gegen eine Naphthyleinheit der Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren der Redoxcarbonylierung bei 0.5 Mol%.^[39]

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$	54	96	52
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nalophen})]$	14	64	9
3	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$	42	64	27
4	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nalen})]$	17	65	11

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Die in Tabelle 3.28 dargelegten Ergebnisse wurden mit 0.5 Mol% Katalysator gewonnen. Es zeigte sich, dass die Verbindungen $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nalen})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nalophen})]$ weniger Substrat als deren unsubstituierte Pendants umsetzen (Einträge 1 und 3). Die Selektivitätswerte sind interessanterweise mit denen von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ vergleichbar. Allerdings lassen sich die schlechten Resultate nicht mit der Komplexgeometrie oder -bildungskonstanten erklären. Daher müssen elektronische Effekte, die von der Naphthaldehydeinheit hervorgerufen werden, der Grund für die geringe Aktivität sein.

Der Vergleich aller Tabelleneinträge aus diesem Kapitel zeigt, dass mit +I-Substituenten in der 5-Position des Salicylaldehydringes eine leicht gesteigerte Aktivität der Cobaltkatalysatoren verbunden ist; elektronenziehende Substituenten üben den gegenläufigen Effekt aus.

3.5 Variation der Substrate in der Redoxcarbonylierung

3.5.1 Verschiedene Alkohole als Substrat

Falls Carbamate als Produkte der katalytischen Carbonylierung von Nitrobenzol erhalten werden sollen, wird in der Regel Methanol als Lösungsmittel eingesetzt. Aufgrund seiner Polarität ist das Produkt (MPC) komplett in diesem löslich. Die nach Abbruch der Reaktion erhaltene Lösung kann ohne Zusatz anderer Lösemittel per GC analysiert werden. Darüber hinaus lässt sich Methanol nicht ohne Weiteres oxidieren oder dehydrieren,^[18] wie das z. B. im Falle von Ethanol oder *n*-Butanol möglich ist.

Abbildung 3.32 dokumentiert die Katalyseergebnisse der Experimente, in denen die Redoxcarbonylierung mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ als Katalysator in verschiedenen Alkoholen durchgeführt wurde. Bis auf das Experiment mit 2,2',2''-Trifluorethanol als Lösungsmittel, können in allen anderen Versuchen äußerst hohe Selektivitäten (> 91%) beobachtet werden. Von besonderem Interesse ist der in Methanol erhaltene Umsatz, da dieser mit Abstand am höchsten ist.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

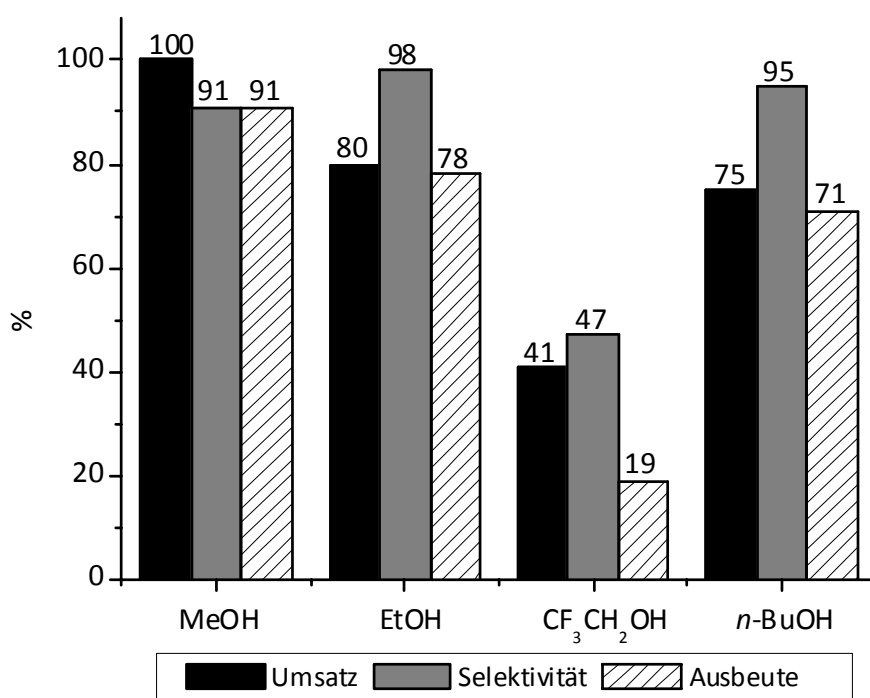


Abbildung 3.32: Verschiedene Alkohole als Substrate.^[39] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol. Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar, t = 7 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:50$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:150$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$.

Der unselektive Verlauf der Carbonylierungsreaktion in CF₃CH₂OH kann durch das Auftreten größerer Mengen DPU (19 %) erklärt werden. Rechnet man die Menge die im Harnstoff gebundenen Aromatenäquivalente zu dem Selektivitätswert von 47 % hinzu, dann beläuft sich der Gesamtselektivitätswert für die Kohlensäurederivate in diesem Experiment auf 90 %. Auf den ersten Blick erscheint es nahe liegend, dass die Nukleophilie des fluorierten Alkohols in dieser Reihe am geringsten ist und somit die Solvolyse des Harnstoffes zum Carbamat nicht hinreichend schnell abläuft. Anhand der analogen Versuchsreihe der oxidativen Carbonylierung kann das aber ausgeschlossen werden, weil hier nach drei Stunden Reaktionszeit 91 % des 2,2',2''-Trifluorethanyl-*N*-phenylcarbamats isoliert werden können. Bisher konnte keine plausible Erklärung für dieses experimentelle Ergebnis gefunden werden.

3.5.2 2,4-Diaminotoluol als Amins substrat

Viele Katalysatoren sind in der Lage, monofunktionelle Amine und/oder Nitroverbindungen zu carbonylieren.^[14] Dagegen sind die Beispiele, in denen difunktionelle Substrate eingesetzt werden, weitaus seltener in der Literatur zu finden. In den meisten Fällen ist die Anwendungsmöglichkeit der Katalysatoren auf monofunktionelle Substrate beschränkt. Es ergeben sich zudem andere Probleme, dass beispielsweise Gemische von mono- und biscarbonylierten Produkte erhalten werden.^[14]

Tabelle 3.29 zeigt das Resultat der Umsetzung von 2,4-Dinitrotoluol (DNT) und 2 Äquivalente 2,4-Diaminotoluol (DAT) mit 2 Mol% [Co^{II}(Salophen)]. Das entspricht einer Katalysatorkonzentration von 1 Mol% bezogen auf die funktionellen Gruppen oder 0.67 Mol% bezogen auf die Summe an eingesetzten DNT und DAT.

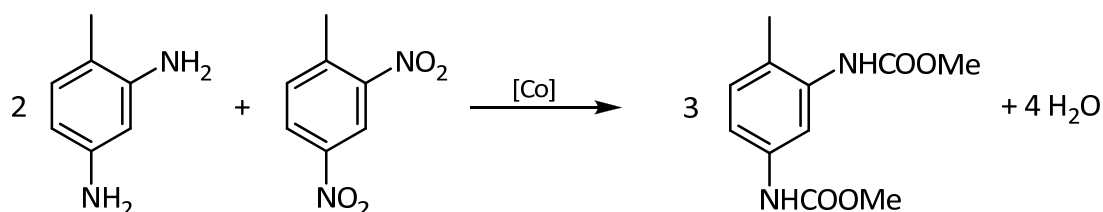


Abbildung 3.33: Synthese von Dimethyl-2,4-toluidylbiscarbamat nach Tabelle 3.29 mit [Co] = [Co^{II}(Salophen)].^[39]

Tabelle 3.29: Die Redoxcarbonylierung von 2,4-Dinitrotoluol mit [Co^{II}(Salophen)] als Katalysator. Für die Angabe der Katalysatorkonzentration siehe Text.^[39]

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	[Co ^{II} (Salophen)]	100	93	93

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, n_{Kat}/n_{DNT} = 1:50, n_{Kat}/n_{TDA+MDA} = 1:165, n_{DAT}/n_{DNT} = 2:1, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, n_{Kat}/n_{Cokat} = 1:1, n_{MeOH}/n_{DNT} = 25:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes DAT und DNT.

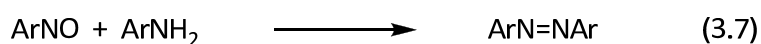
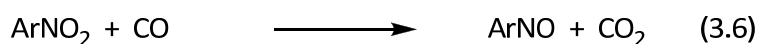
Auch difunktionelle Substrate werden unter den Bedingungen der Redoxcarbonylierung umgesetzt. Neben dem vollständigen Umsatz der Edukte wird eine Selektivität von 93 %

beobachtet. Das Ergebnis unterstreicht die breite Anwendungsmöglichkeit der hier präsentierten Cobaltkatalysatoren.

3.6 Diskussion der beobachteten Nebenprodukte der Redoxcarbonylierung bzw. der oxidativen Carbonylierung

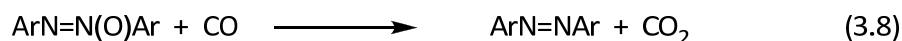
Das Spektrum der Nebenprodukte umfasst ungefähr sieben Verbindungen, die häufiger dokumentiert werden. Hierzu gehören Azobenzol, Azoxybenzol, Formanilid, *N*-Methylanilin, Polyanilin, Chinazolin.^[34, 40, 90-92] Im Fall der oxidativen Carbonylierung von Anilin kann auch Nitrobenzol beobachtet werden.^[39] Im Folgenden soll kurz deren Entstehung erläutert werden.

Nitrosoaromaten sind das Produkt einer unvollständigen Desoxygenierung der korrespondierenden Nitroverbindungen (Gleichung 3.6). Sie werden nur selten isoliert, da sie hochreaktive Substanzen darstellen, die leichter als die vergleichbaren Nitroaromaten reduziert werden können.^[93] Zudem geht das Nitrosobenzol in Gegenwart von Anilin spontan eine Kondensationsreaktion nach Gleichung 3.7 ein.^[14, 94]



Dies ist aber nur ein möglicher Weg, um Azobenzol zu generieren. Durch Reduktion von Azoxybenzol mit Kohlenmonoxid ist ebenfalls die Darstellung von Azobenzol möglich.^[14] Eigene Versuche haben ergeben, dass die in Gleichung 3.8 gezeigte Reaktion nicht die Gegenwart eines Katalysators erfordert.

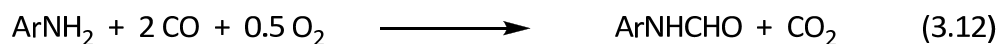
3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL



Das Azoxybenzol kann entweder durch Kondensation von Nitrobenzol mit Anilin entstehen (Gleichung 3.9), wobei hier die Nitrogruppe als Carbonylanalogon angesehen wird,^[14] oder durch die Disproportionierung von Nitrosobenzol (Gleichung 3.10).^[94] Wird Anilin in Methanol gelöst und in der Siedehitze ein kontinuierlicher Sauerstoffstrom durch die Lösung geleitet, dann entsteht nach Gleichung 3.11 ($[\text{Co}] = [\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$) Azobenzol.^[95]



Ein weiteres Nebenprodukt kann Formanilid sein. Dessen Bildung kann wohl auf Anilin zurückgeführt werden, welches mit Kohlenmonoxid in Anwesenheit von einem Oxidationsmittel (hier O_2) umgesetzt wird (Gleichung 3.12).^[91, 92]

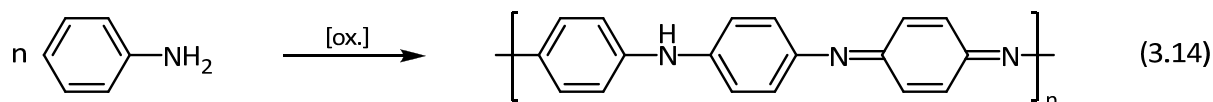


Durch Reaktion von CH_3^+ mit Anilin wird *N*-Methylanilin gebildet (Gleichung 3.13). Entweder wird das Kation im sauren Medium mittels Protonierung von Methanol und anschließender Abspaltung von Wasser erzeugt^[96] (Bed. der Redoxcarbonylierung) oder es stammt aus der Reaktion mit Dimethylcarbonat,^[48] welches durch oxidative Carbonylierung von Methanol hergestellt wird (Bed. der ox. Carb.). Je nach Reaktionsbedingungen kann das Dimethylcarbonat als die Methylierungs- bzw. Transesterifikationsreagenz eingesetzt werden.^[97]



3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Oligo- und Polyaniline sind u. a. ein Problem, welches zu größeren Substratverlusten bei Anwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel führen kann (Gleichung 3.14).^[14, 34, 40, 49] Die Hintergrundreaktion, also die Oxidation von Anilin, ließe sich durch geringe O₂-Partialdrücke (*continuos-flow-reactor*) oder hochaktive Katalysatoren weitestgehend unterdrücken.



Shi^[90, 91] und Li^[92] formulieren zudem, dass Chinazolin als Nebenprodukt der oxidativen Carbonylierung von Anilin auftritt, ohne näher auf dessen Bildung einzugehen.

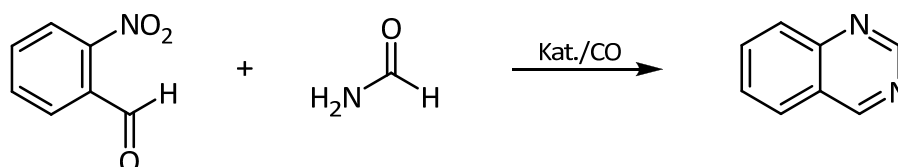


Abbildung 3.34: Katalytische Synthese von Chinazolin.^[90, 91]

In der Literatur werden diverse Pd-, Rh-, Ru-, Pt- und Ni-Katalysatoren beschrieben, die verschiedene Nitrobenzolderivate zu den entsprechenden Chinazolinen umsetzen können (Abbildung 3.34). Allerdings ist hier auch eindeutig die Quelle des im Molekül inkorporierten zweiten Stickstoffatoms identifizierbar.^[40]

Die am häufigsten beobachteten Nebenprodukte, der beiden hier vorgestellten Carbonylierungsreaktionen, sind Azobenzol, Azoxybenzol, *N*-Methylanilin sowie im Fall der oxidativen Carbonylierung Polyanilin. Während die ersten drei Verbindungen in Mengen von weniger als 1.0 % auftreten und per GC detektierbar sind, kann das Polyanilin nicht quantifiziert werden. Des Weiteren lassen sich in seltenen Fällen auch Spuren an Formanilid bzw. Chinazolin feststellen.

3.7 Untersuchungen zu dem Reaktionsmechanismus

3.7.1 Aktivierung von Nitrobenzol

Die so genannte Aktivierung von Nitrobenzol ist bis heute bei vielen Katalysatoren der reduktiven Carbonylierung nicht gut verstanden. Im ersten Schritt des Katalysezyklusses muss es zur Adduktbildung zwischen dem Katalysatormetall und Nitrobenzol kommen.^[40]

Nach *Cenini et al.*^[40] können drei verschiedene Koordinationsmodi des Nitrobenzols diskutiert werden (Abbildung 3.35). Für den Bindungstyp **A** existieren bisher keine experimentellen Beweise. Dieser könnte aber laut *Cenini* die Situation einer echten Aktivierung von Nitrobenzol gut beschreiben.

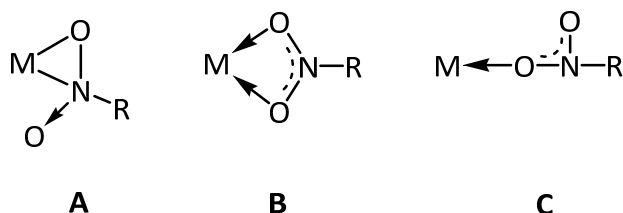


Abbildung 3.35: Mögliche Koordinationsmodi für die Nitrogruppe an einem Metall M.^[40]

Die beiden anderen Koordinationsmodi des Nitrobenzols können beispielsweise in dem Komplex $[\text{Zn}(\text{PhNO}_2)_2(\text{OTeF}_5)_2]_2$ gefunden werden.^[98] Abbildung 3.36 zeigt die Kristallstruktur der Verbindung. Die beiden Zinkatome werden von jeweils einem Nitrobenzolmolekül über ein Sauerstoffatom im η^1 -Modus bzw. über die zwei Sauerstoffatome der Nitrogruppe im η^2 -Modus gebunden. Das Nitrobenzol wird in beiden Fällen als reiner σ -Donor angesehen.^[40]

Die Beteiligung der Komplexe **A** und **B** (Abbildung 3.35) als Intermediate in der Cobaltkatalyse bleibt allerdings recht fraglich, da für den η^2 -Modus *cis*-ständige, freie Koordinationsstellen zur Verfügung stehen müssten. Die geringe Flexibilität der Liganden lässt in der Regel nur die monodentate Koordination vom Typ **C** zu. Diese Theorie wird zusätzlich durch die Struktur des Cobaltkomplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})]$ untermauert. Die Strukturaufklärung per Röntgenbeugung ergab, dass der Ligand die äquatorialen Koordinationsstellen im Komplex besetzt. (Die axialen Positionen bleiben unbesetzt.) Das 1,10-Phenanthrolinrückgrat verleiht dem Liganden eine gewisse Rigidität, so dass

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Verzerrungen nicht zugelassen werden, die für eine *cis*- β -Koordinations des N_2O_2 -Chelats nötig wären, um *cis*-ständige, freie Koordinationsstellen zu ermöglichen. Daher können die Bindungstypen **A** und **B** in den Cobaltkomplexen nicht realisiert werden.

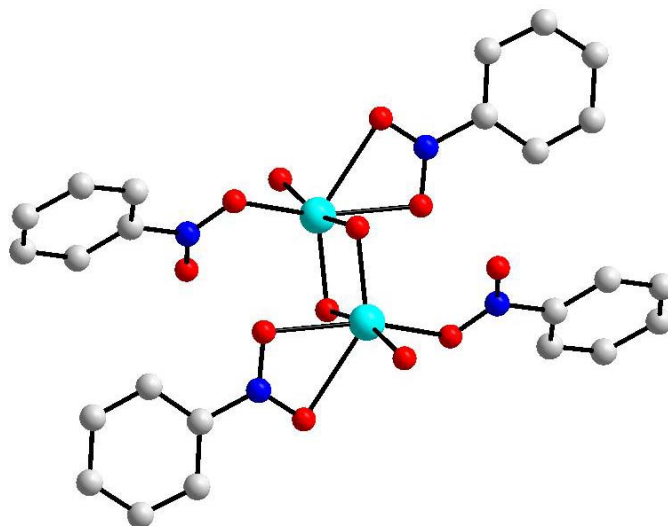


Abbildung 3.36: Kristallstruktur von $[\text{Zn}(\text{PhNO}_2)_2(\text{OTeF}_5)_2]_2$.^[98] Der Übersichtlichkeit wegen sind die Wasserstoffatome sowie die TeF_5 -Reste der TeFO -Liganden ausgespart.

Das et al.^[99, 100] postulierten ein Nitrobenzoladdukt des $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ vom Typ **C**, dessen Existenz mittels UV-Vis Messungen nahe gelegt wurde. Das auftretende π -Stacking, welches durch parallele Ausrichtung der Aromaten herbeigeführt wird, soll zur besonderen Stabilität des Komplexes beitragen (siehe Abbildung 3.37).

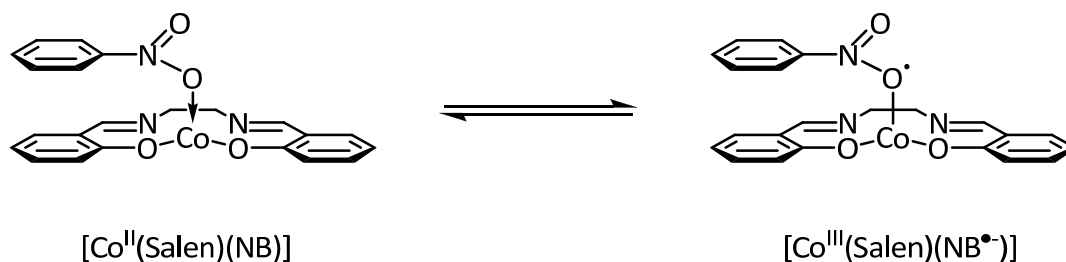


Abbildung 3.37: $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ -Addukt mit Nitrobenzol bzw. $\text{M} \rightarrow \text{L}$ Charge-Transferkomplex, welcher von *Das et al.* postuliert wird.^[99, 100]

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Laut den Autoren können durch Kristallisation aus Nitrobenzol schwarze Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})(\text{NB})]$ gewonnen werden. Da keine Kristallstruktur veröffentlicht wurde, erschien es als durchaus lohnenswert, Kristalle nach der Vorschrift von *Das* herzustellen und per Röntgenbeugung zu analysieren. Die Elementaranalyse dieser Probe bestätigte das mögliche Vorliegen eines Adduktes vom Typ **C**. Die Aufklärung der Struktur an erhaltenen Einkristallen mittels Röntgenbeugung ergab das literaturbekannte Dimer $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]_2$.^[101]

Neben der Darstellung von Kristallen aus einer gesättigten Nitrobenzollösung wurden noch weitere Versuche unternommen, das Nitrobenzoladdukt zu isolieren. Hierzu wurde $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ mit einem Überschuss an trockenem Nitrobenzol (1.1 Äq.) unter Inertgasatmosphäre in *o*-Dichlorbenzol gelöst und auf 170 °C erhitzt. Nach vier Stunden Rühren wurde über Nacht im Ölbad auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Diethylether gewaschen sowie im Vakuum getrocknet. Die massenspektrometrische Untersuchung bestätigte das Vorliegen von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$. Genau zu demselben Ergebnis kommt man nach Interpretation der IR-Spektren, welche vor und nach Behandlung des Komplexes mit Nitrobenzol aufgenommen wurden. Das stabile $\text{Co}(\text{II})$ -Radikal neigt nicht dazu, mit Nitrobenzol zu einem stabilen Komplex zu reagieren.

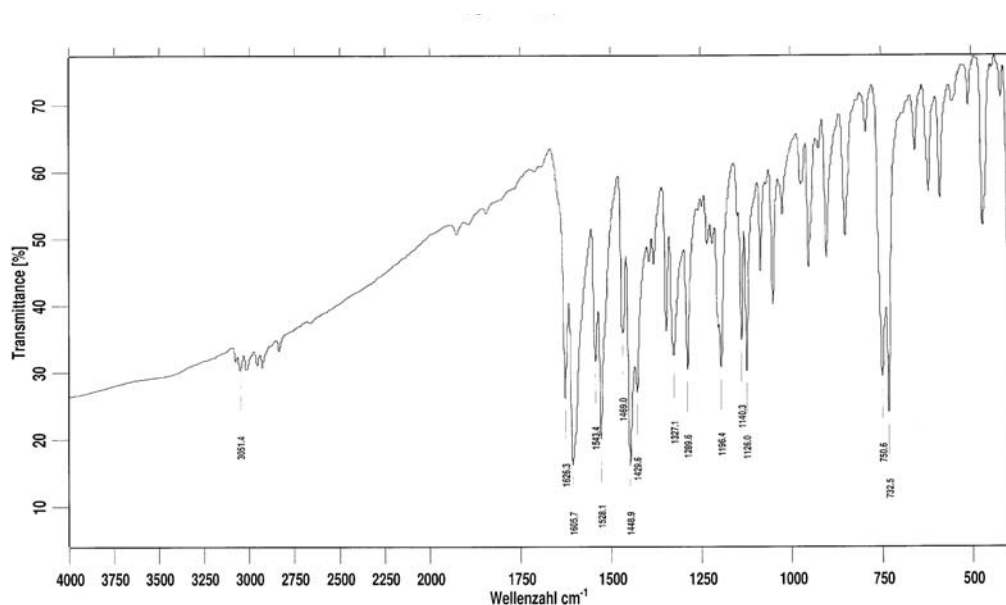


Abbildung 3.38: IR-Spektrum von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$, KBr-Pressling.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

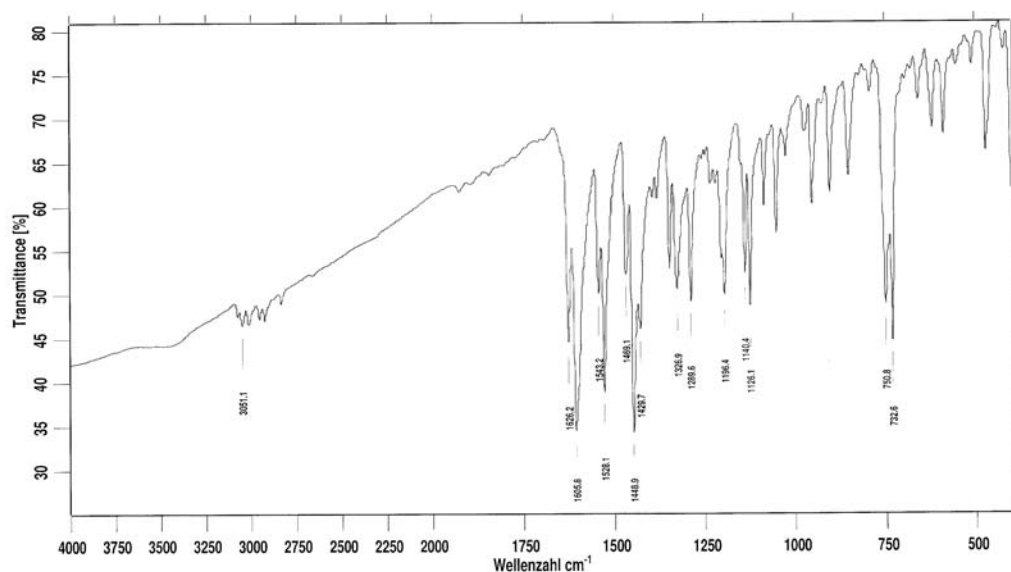


Abbildung 3.39: IR-Spektrum von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ nach 4 h bei 170 °C in Nitrobenzol, KBr-Pressling.

Der zuvor beschriebene Versuch wurde in Gegenwart von einem Äquivalent $p\text{-TsOH} \times \text{H}_2\text{O}$, bezogen auf Nitrobenzol, wiederholt. Hierfür wurde $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ in o -Dichlorbenzol gelöst und mit 1.1 Äquivalenten Nitrobenzol unter Argon für vier Stunden bei 170 °C gerührt.

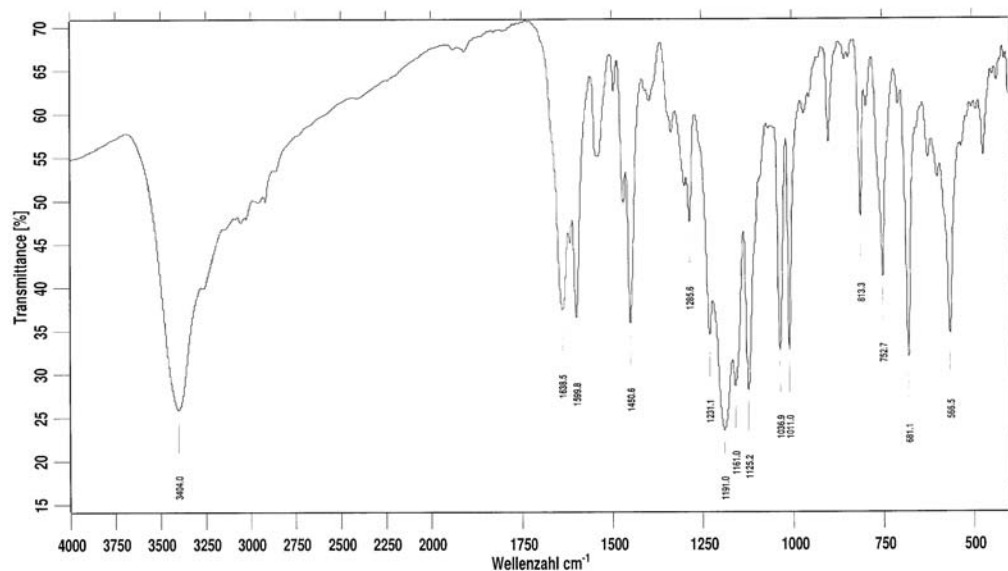


Abbildung 3.40: IR-Spektrum von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ nach Umsatz mit Nitrobenzol und $p\text{-TsOH}$ in o -Dichlorbenzol.

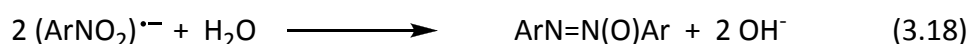
Das IR-Spektrum des nach der Reaktion isolierten Feststoffes ist in Abbildung 3.40 gezeigt. Der Vergleich mit den literaturbekannten Verbindungen $[\text{Zn}(\text{NB})_2(\text{OTeF}_5)_2]$ und $[\text{Zn}(\text{NB})_3(\text{OTeF}_5)_2]$ ^[98] zeigt keine Übereinstimmung der relevanten Schwingungsbanden für ein möglicherweise gebildetes Nitrobenzoladdukt. Auch ein Anilidokomplex $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{NHAr})]$, der Reduktion des Nitrobenzols entstanden sein könnte, kann ausgeschlossen werden, da die zugehörige Co-NH-Schwingung bei 3253 cm^{-1} im IR-Spektrum nicht beobachtet wird.^[102]

Allerdings wird eine Schwingungsbande bei 1011 cm^{-1} gefunden, die interessanterweise im Bereich einer Streckschwingung $\nu(\text{O-O})$ für das peroxidverbrücktes Sauerstoffaddukt $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]_2\text{O}_2$ liegt.^[103] Die zugehörige $\nu(\text{O-O})$ -Valenzschwingung im Fingerprintbereich bei ca. 533 cm^{-1} konnte nicht identifiziert werden, da diese möglicherweise von einer anderen Bande überlagert wird. Da sämtliche Arbeitsschritte unter Schutzgas durchgeführt wurden, liegt die Vermutung nahe, dass der Sauerstoff des diskutierten μ -peroxo-verbrückten Komplexes aus dem Nitrosubstrat stammen könnte. Dies wiederum wäre mechanistisch schwer vorstellbar.

Die zugehörigen gemessenen ^1H -NMR-Spektren können nicht eindeutig einer Substanz zugewiesen werden. Vielmehr offenbart sich hier, dass mehrere Substanzen vorliegen, die möglicherweise dia- bzw. paramagnetischer Natur sind. Die Versuche beweisen aber eindeutig, dass erst nach Zugabe von *p*-TsOH eine Reaktion zwischen der Nitrobenzol und dem Cobaltkomplex stattfindet. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass es zu einer Einelektronenübertragung von Cobalt auf Nitrobenzol unter Bildung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{NB}^\cdot)]$ -Komplexen kommt. In Kombination mit den Ergebnissen aus den Hydrolyseversuchen des *N,N'*-Diphenylharnstoffes (Kapitel 3.3.2.3) ergibt sich, dass der saure Promotor in den Aktivierungsprozess des Nitrobenzols eingreift. Vermutlich wird das Nitrobenzol protoniert, dadurch ein stärkeres Oxidationsmittel erzeugt, dass mit den Co(II)-Verbindungen reagiert.

Die Einwirkung von Nitrobenzol auf Co(II)-Verbindungen wurde *Swanwick et al.*^[104-106] eingehend untersucht. Das dabei verwendete $\text{Na}_3[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5]$ überträgt in alkalischer Lösung ein Elektron auf das aromatische Nitrosubstrat. Das gebildete Radikalanion $(\text{ArNO}_2^\cdot)^-$ ist relativ stabil und kann allmählich mit überschüssigem Reduktionsmittel in $(\text{ArNO}^\cdot)^-$ überführt

werden. Durch Rekombination zweier $(\text{ArNO}_2^\bullet)^-$ -Radikale entsteht Azoxybenzol, was in Abwesenheit von CO das Endprodukt der Reduktionskaskade ist (Gleichungen 3.15 bis 3.18).



Swanwick formuliert unter anderem, dass die in Gleichung 3.15 bzw. 3.17 generierten Radikale mit Co^{3+} Komplexe der Art $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{ArNO}_2^\bullet)]^{3-}$ und $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{ArNO}^\bullet)]^{3-}$ bilden. Insofern beinhaltet $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{ArNO}_2^\bullet)]^{3-}$ ein durch Elektronentransfer aktiviertes Nitrobenzolmolekül, das nun in weiteren Schritten zu $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_5(\text{ArNO}^\bullet)]^{3-}$ reduziert werden kann.^[104-106] Die Umsetzung der Cyanocobaltate mit Kohlenmonoxid wurde von *Swanwick et al.* nicht beschrieben.

Auch die Salen-Komplexe in der Oxidationsstufe +2 reagieren als Monoradikale.^[107] Prominent sind hier vor allem die Reaktionen mit Alkylhalogeniden unter Bildung von Co(III)-Komplexen mit Halogenid- oder Alkylanionen.^[108, 109]

3.7.2 Klärung der am Reaktionsmechanismus beteiligten Oxidationsstufen der Cobaltverbindungen

Ein alternativer Weg, um Nitroaromaten mittels $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ zu reduzieren, beinhaltet die Reduktion des Cobaltkomplexes zu der Co(I)-Spezies, die dann mit Nitrobenzol reagieren könnte.^[110] Als Produkt wird Anilin erhalten. Um zu prüfen, ob die Oxidationsstufe +1 während des Katalysezyklusses durchlaufen wird, wurden nachfolgende Versuche durchgeführt.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

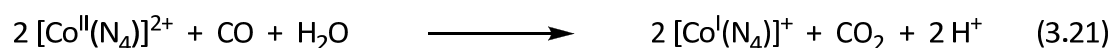
Zu allererst muss herausgefunden werden, unter welchen Bedingungen $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ zu $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Salen})]^-$ reduziert wird. Wie schon in der Einleitung dieser Arbeit erwähnt, kann dies durch starke Reduktionsmittel (Alkalimetalle z. B. Na ,^[111, 112] R-MgX ,^[111] NaBH_4 ^[110]) bewerkstelligt werden. Zuerst sollte aber die mögliche Reduktion mittels CO untersucht werden.

Costa et al.^[79, 113] untersuchten eingehender die Reaktion der Cobalt-Schiffbasenkomplexe in Gegenwart von Kohlenmonoxid. Es stellte sich heraus, dass $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$, entsprechend der Meinung von *Wayland et al.*,^[114] CO nicht bei RT oder noch höheren Temperaturen bindet. Dieses Ergebnis wird durch eigene Versuche untermauert (Gleichungen 3.19 und 3.20). Weder eine neutrale methanolische Lösung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$, in die Kohlenmonoxid eingeleitet wird, noch eine wässrige methanolische Lösung reagiert mit CO-Gas unter Atmosphärendruck.

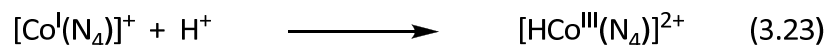


Offensichtlich können die Co(II)-Verbindungen unter den gewählten Reaktionsbedingungen (1 bar CO, RT) Kohlenmonoxid nicht absorbieren oder durch dieses reduziert werden. Die Wiederholung der Versuche im alkalischen Medium (NaOH , H_2O , MeOH) führte zu demselben Ergebnis.

Dies unterscheidet die $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{O}_2)]$ -Chelate von den korrespondierenden $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_4)]$ -Komplexen. Deren anionische Co(I)-Verbindungen lassen sich durch Reaktion mit Kohlenmonoxid synthetisieren. Die Co(I)-Verbindungen sind zudem in der Lage, Nitrobenzol zu Anilin zu reduzieren.^[115] Dabei werden bis zu 1.5 Mol CO pro Mol eingesetzten Co(II)-Komplex aufgenommen (Gleichungen 3.21 und 3.22).



Der *in situ* gebildete Cobalt(I)-Komplex kann, wie von *Bremer et al.*^[115] für das $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{N}_4)]^+$ ($\text{N}_4 = 2,3,9,10\text{-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraen}$) bzw. von *Schrauzer et al.*^[116] für das $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Dmg})_2]^+$ ($\text{Dmg} = \text{Dimethylglyoxim-Anion}$) bewiesen wurde, in Abhängigkeit von dem pH-Wert nach Gleichung 3.23 Protonen anlagern und in den Hydrido-Co(III)-Komplex übergehen.



Da die Reduktion der Cobaltkomplexe mit $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ nur in alkalischer Lösung abläuft, halten die Autoren die Reduktion der Nitroverbindungen durch $[\text{Co}^{\text{I}}(\text{N}_4)]^+$ für die wahrscheinlichere.^[115]

Nach Betrachtung der folgenden Versuchsreihe kann die Beteiligung von Co(I)-Verbindungen am Katalysezyklus der Redoxcarboxylierung ausgeschlossen werden. Schon länger ist bekannt, dass sich Nitrobenzol mit NaBH_4 in Methanol und in Gegenwart von katalytischen Mengen $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ zu Anilin reduzieren werden kann.^[99, 100, 110] Bei Wiederholung des Versuches konnte durch Probenentnahme nach verschiedenen Reaktionsdauern Azo-, Azoxybenzol und Nitrosobenzol per GC nachgewiesen werden (vgl. Experimententeil). Alternativ kann Nitrosobenzol durch Addition von Nitrobenzol zu einer THF-Lösung von $\text{Na}[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Salen})]$ erhalten werden. Die Reaktion wurde sofort mit Wasser gequench und eine Probe per GC-FID mit einer Referenzverbindung analysiert. Das $\text{Na}[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Salen})]$ wurde zuvor aus der Reaktion mit Natrium in THF dargestellt und durch Einengen des Lösungsmittels isoliert.

Parallel hierzu wurden Autoklavenexperimente durchgeführt, in denen jeweils Azo-, Azoxy- und Nitrosobenzol an Stelle des Nitrobenzols als Edukte (siehe Gl. 3.24-3.26) eingesetzt wurden. Die Reaktionen sind mit einer Katalysatorkonzentration von 6.7 Mol% $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, bezogen auf das jeweilige Substrat, 6.7 Mol% *p*-TsOH, 50 bar CO, 170 °C, in 8.2 ml Methanol und einer Dauer von 5 Stunden durchgeführt worden. Nach Abbruch der Reaktionen konnten weniger als 1 % an Methyl-*N*-phenylcarbammat erhalten werden. Daher müssen Azo-, Azoxy- und Nitrosobenzol als nicht weiter reduzierbare Nebenprodukte der Redoxcarboxylierung und nicht als Intermediate angesehen werden.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL



Azoxybenzol kann unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu Azobenzol reduziert werden (Gleichung 3.48). Mit einem unabhängigen Testlauf konnte belegt werden, dass diese Reaktion (50 bar CO, 170 °C, 8.2 ml Methanol, 5 Stunden) auch ohne Cobaltkatalysator abläuft.

Wird Nitrosobenzol neben Anilin und Nitrobenzol als Edukt der Redoxcarbonylierung eingesetzt (Gleichung 3.27), dann wird eine 1:1-Mischung von Azobenzol und Carbamat erhalten. Das Azobenzol wird aus der spontanen Kondensationsreaktion mit Anilin erhalten, während das Carbamat aus dem restlichen Anilin und Nitrobenzol durch Cobaltkatalyse gebildet wird (Reakt.bed.: 2 Mol% $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, 50 bar CO, 170 °C, 8.2 ml Methanol, 7 Stunden).



Daher handelt es sich bei der hier diskutierten cobaltvermittelten Reduktion von Nitrobenzol nicht um eine Reaktion, die nach der klassischen Hydrierung von Nitrobenzol abläuft (vgl. hierzu H_2/Pd).^[117, 118] Dort treten als Reaktionsintermediate Nitroso- und Azoverbindungen auf. Wären Azo- und Azoxyverbindungen Intermediate der Redoxcarbonylierung, dann müssten sie nach kurzen oder längeren Reaktionszeiten in größeren Mengen isoliert werden können, was nicht der Fall ist.

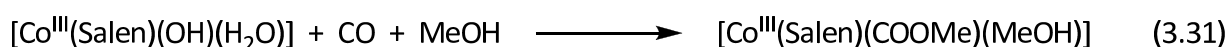
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die aktive Teilnahme der entsprechenden $\text{Co}(\text{I})$ -Verbindungen an der Reduktionskaskade des Nitrobenzols als äußerst unwahrscheinlich angesehen werden kann. $\text{Co}(\text{II})$ -Verbindungen könnten durch CO_2 -Elimination während der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol nach den Gleichungen

3.28-3.30 gebildet werden.^[79] Der Komplex $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{OH})(\text{CO})]$ wurde als hypothetisches Intermediat von *Costa* formuliert.



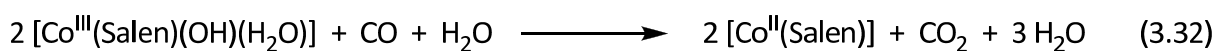
Die Bildung der Nebenprodukte Azo- und Azoxybenzol ist zudem mit radikalischen Zwischenstufen vereinbar, was *Swanwick et al.*^[104-106] anhand der Pentacyanocobaltate zeigen konnten.

Dagegen lässt sich die Beteiligung von Co(III)-Komplexen am Katalysezyklus belegen. *Costa et al.* konnten die Co(III)-Methoxycarbonylspezies $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{COOMe})(\text{MeOH})]$ nach Einleiten von CO in eine methanolische Lösung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{OH})(\text{MeOH})]$ (Gl. 3.31) isolieren.^[79]



Dieser Komplex ist das Analogon zu der Carbamoylspezies $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{CONHPh})(\text{H}_2\text{O})]$, die von *Harrer*^[119] in der eigenen Arbeitsgruppe dargestellt werden konnte. Damit ist bewiesen, dass dreiwertiges Cobalt mit CO in Gegenwart von Nukleophilen reagiert und die entsprechenden Komplexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{CONu})(\text{L})]$ (Nu = OR, NHR, L = Neutralligand) gebildet werden.

Die dreiwertigen Cobaltkomplexe lassen sich zudem mit CO zu den Co(II)-Komplexen umsetzen (Gleichung 3.32).^[79]



Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass bei Einsatz von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{OAc})]$ als Katalysator der Redoxcarboxylierung (Tabelle 3.19) ein nahezu identisches Ergebnis zu dem von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ erhalten wird.

3.7.3 Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus der Redoxcarbonylierung

Bevor der vorgeschlagene Katalysezyklus der Redoxcarbonylierung graphisch abgebildet und diskutiert werden soll, erfolgt an dieser Stelle die Zusammenfassung der bisherigen Fakten. Azo- und Azoxyaromaten werden möglicherweise durch Co(I)-Spezies generiert, die zwar während der Katalyse gebildet werden können, aber nicht für den Hauptweg der Reduktion des Nitroaromaten verantwortlich sind. Wahrscheinlicher ist die Annahme, dass die Reduktion von Nitrobenzol über radikalische Zwischenstufen verläuft. Auch diese können nach *Swanwick*^[104-106] zu Azo- und Azoxybenzol abreagieren. Daher beschränken sich die mechanistischen Betrachtungen auf Cobaltkomplexe der Oxidationsstufen +2 und +3. Ein experimentell gesichertes Intermediat ist neben Anilin auch *N,N'*-Diphenylharnstoff (vgl. Kapitel 3.3.5 und 3.3.6), welcher nach vorzeitigem Abbruch der Autoklavenreaktion durch Filtration der erhaltenen Lösung isoliert werden kann. Aufgrund des bisher nicht gesicherten Verlaufes der Bildung von Anilin aus Nitrobenzol, CO und Protonen wird dieser Teil, wenn auch von großer Wichtigkeit, zunächst nicht näher betrachtet.

Wie zuvor schon erwähnt, reagieren Kohlenmonoxid und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ nicht miteinander zu einem Carbonylkomplex der Art $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})(\text{CO})]$. Deswegen sollte als erster Schritt die Oxidation der Cobalt-Komplexe erfolgen, so dass diese die zur Reaktion mit Nukleophilen und CO benötigte Oxidationsstufe +3 innehaben.^[79] Dies könnte gleichzeitig mit der Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin erklärt werden (siehe Gleichung 3.53), wobei L in Abbildung 3.41 ein beliebiger Neutralligand ist, der sich im Falle der Redoxcarbonylierung auf Anilin, Methanol oder Wasser beschränkt. Nachdem $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ zu dem Co(III)-Hydroxokomplex **A** oxidiert wurde, könnte ein Ligandaustausch von Wasser gegen Anilin stattfinden. Der so gebildete Komplex **B** ginge unter Protonenwanderung in den Anilidokomplex **C** über. Durch CO-Insertion in die Co-N-Bindung des Komplexes **C** könnte der Carbamoylkomplex **D** gebildet werden.

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

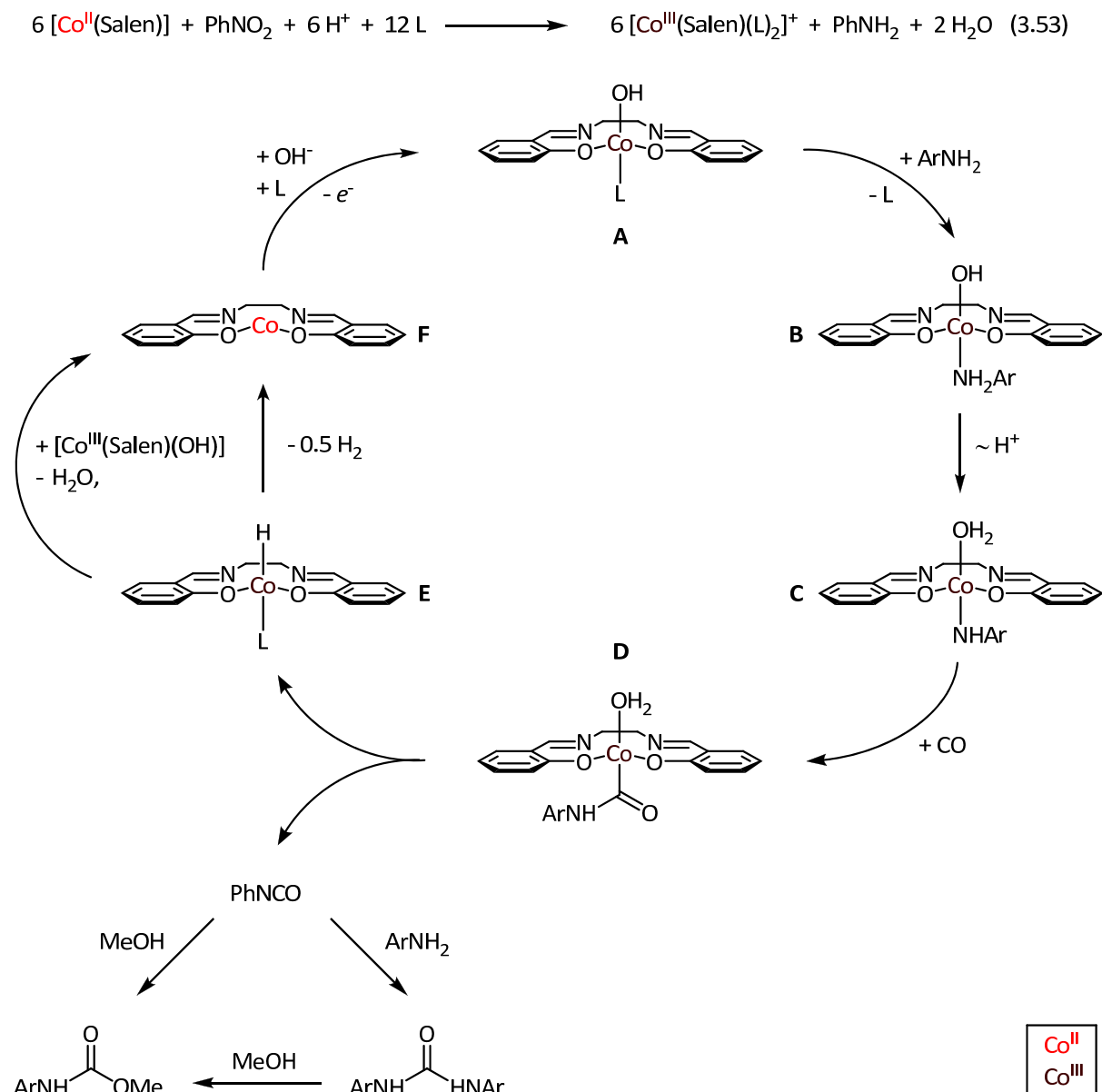


Abbildung 3.41: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der Redoxcarbonylierung.

Bisher wurde angenommen, das Methyl-*N*-phenylcarbamate das Endprodukt der Katalyse darstellt. Interessanterweise können nach Abbruch der Autoklavenexperimente der Redoxcarbonylierung bei 170 °C Reaktionstemperatur keine Komplexe wie z. B. **D** nachgewiesen werden. Bei wesentlich geringeren Temperaturen (60 °C) sowie bei Verzicht auf Anilin- und Methanolzusatz kann der Carbamoylkomplex **D** dagegen in quantitativer Ausbeute erhalten werden.^[119] Die Struktur des Carbamoylkomplexes wurde per NMR sowie durch Röntgenstrukturanalyse an geeigneten Kristallen des Pyridinadduktes

[Co^{II}(Salen)(CONHPh)(py)] aufgeklärt. Zudem ergab die GC-MS-Analyse der Mutterlauge neben Spuren von Anilin auch Phenylisocyanat. Isocyanate wurden schon des Öfteren durch thermisches Cracken der Carbamate im 300°C heißen Injektorblock erzeugt und daher fälschlicherweise als Endprodukt der jeweiligen Carbonylierungsreaktion angesehen.^[40] *Harrer*^[119] hat in den Versuchen zur Darstellung der Carbamoylspezies **D** kein Methanol verwendet. Daher können die Isocyanate nur durch die thermische Spaltung von *N,N'*-Diphenylharnstoff entstanden sein. Harnstoffe lassen sich schwerer als Carbamate zu den Isocyanaten spalten (siehe Einleitung), so dass Phenylisocyanat möglicherweise durch Cobaltkatalyse direkt gebildet wurde.

Bei höheren Temperaturen wird das freigesetzte Isocyanat sofort von Anilin oder Methanol abgefangen, wobei Anilin das bessere Nukleophil darstellt. Somit erklärt sich die Bildung von DPU nach kurzen Reaktionszeiten.

Falls die Reaktion über freies Isocyanat als Intermediat ablaufen sollte, wäre dessen Abfangreaktion mit Wasser unter Bildung von CO₂ und Anilin eine Nebenreaktion, die zu schlechten Selektivitätswerten, bezogen auf eingesetztes CO, führen könnte. Eine mechanistische Alternative stellt die Reaktion des Carbamoyl-Intermediates mit Anilin, Methanol oder Wasser dar. Dies wird derzeit untersucht.^[119]

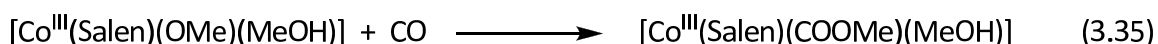
Nach der β -H-Eliminierung und Bildung von Phenylisocyanat müsste theoretisch ein Hydridokomplex [Co^{III}(Salen)(H)] entstehen, wofür es weder experimentelle Belege aus eigenen Arbeiten noch Beispiele aus der Literatur gibt. In einem früheren Artikel aus dem Jahre 1969 schreiben *Costa* und Mitarbeiter, dass sie in der Lage waren, den Wasserstoff, welcher durch homolytischen Zerfall des Komplexes **E** zu **F** entsteht, nachzuweisen.^[120] Drei Jahre später zweifeln die Autoren ihren eigenen Befund der H₂-Bildung an und formulieren, dass der Zerfall der Hydrido-Spezies heterolytisch erfolgt (linker Weg **E**→**F**).^[79] Mit Komplex **F** wird wiederum der Startpunkt der Katalyse erreicht, an dem sich die Reduktion von Nitrobenzol anschließt.

Es kann natürlich der alternative Weg (**A**→**D**) zur Erzeugung der Carbamoylspezies **D** nicht gänzlich ausgeschlossen werden, bei dem zuerst die CO-Insertion mit anschließendem nukleophilen Angriff von Anilin am Carbamoyl-Kohlenstoffatom erfolgt. Für diese Reihenfolge spricht die Synthese des literaturbekannten Carbamoylkomplexes

$[\text{CpCo}^{\text{III}}(\text{dppe})(\text{ArNHCO})]$.^[121] Auch *Costa et al.*^[79] schließen nicht gänzlich die Möglichkeit aus, dass ein nukleophiler Angriff auf ein Kohlenmonoxidfragment erfolgt, welches an Co(III) gebunden ist (Gleichungen 3.33 und 3.34).



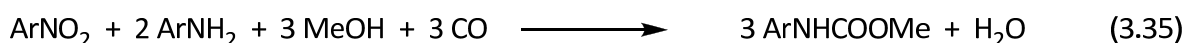
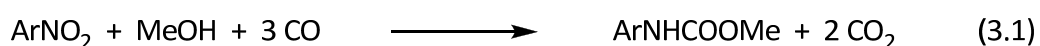
Gegen diesen Verlauf sprechen fehlende π -Rückbindungsanteile der Co(III) -Fragmente, die für die Bindung von Kohlenmonoxid an Metallionen charakteristisch sind, sowie weitere Ergebnisse von *Harrer*,^[119] der beweisen konnte, dass CO in die Co-O-Bindung eines Co(III) -Methoxidkomplexes insertiert (Gl. 3.35).



In Analogie zu Gleichung 3.35 kann angenommen werden, dass CO auch in die Co-N-Bindung eines Anilidokomplexes insertiert. Einen solchen Schritt formulieren *Bolzacchini et al.*^[78] für die cobaltkatalysierte oxidative Carbonylierung von Anilin.

3.8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die reduktive Carbonylierung von reinem Nitrobenzol weist bei einer Katalysatorkonzentration von 2 Mol% einen Umsatz 48 % und eine Selektivität von 88 % auf (Gl. 3.1). Durch Verwendung des Promotors Anilin können erheblich verbesserte Werte für Umsatz und Selektivität erhalten werden. (Gl. 3.35, Tabelle 3.30).



3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Wird der Promotor Anilin in dem optimalen Verhältnis $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$ eingesetzt, dann kann nicht mehr von einer reduktiven Carbonylierung gesprochen werden. Statt CO dient unter diesen Bedingungen das Anilin als Reduktionsmittel und beschleunigt die Reaktionsrate. Des Weiteren hat sich herausgestellt, dass Protonenzusatz die Aktivität der Cobaltkatalysatoren erhöht (Tabelle 3.6). Hierbei haben sich besonders Sulfonsäuren wie *p*-TsOH, TfOH oder perfluorierte Carbonsäuren wie Trifluoressigsäure bewährt. Andere Parameter wie Druck (50 bar), Temperatur (170 °C) und Zeit (7 h) wurden zudem optimal eingestellt. Auf Trocknungsmittel bzw. absolutierte Lösungsmittel kann verzichtet werden, da das im Reaktionsmedium vorhandene Wasser keinen störenden Einfluss ausübt.

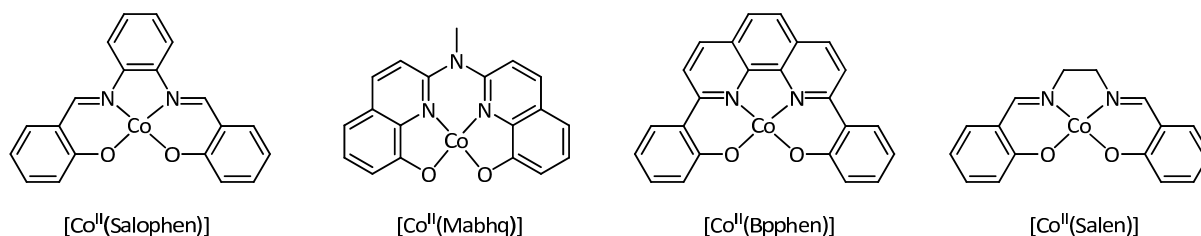


Abbildung 3.42: Erläuterung zu Tabelle 3.30.

Tabelle 3.30: Die aktivsten Katalysatoren der Redoxcarbonylierung bei 2 Mol% Kat.-Konzentration.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	[Co ^{II} (Salophen)]	100	91	91
2	[Co ^{II} (Mabhq)]	87	95	83
3	[Co ^{II} (Bpphen)]	73	89	65
4	[Co ^{II} (Salen)]	95	73	69
5	[Co ^{III} (Salen)]OAc	93	73	68

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:50$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:150$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Unter optimalen Bedingungen werden mit dem besten Katalysator [Co^{II}(Salophen)] bei 2 Mol% (bezogen auf NB) quantitativer Umsatz und eine Selektivität von über 90 % erreicht (Tabelle 3.30). Hydrolysestabilere Cobaltkomplexe auf der Basis von 1,10-Phenanthrolin oder

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

Bishydroxychinolinen erweisen sich ebenfalls als sehr aktive Katalysatoren und könnten sich vor allem bei Langzeitexperimenten gegen das hydrolyselabile und weniger oxidationsbeständige $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ durchsetzen. Eintrag 5 belegt, dass es irrelevant ist, ob der Einstieg in den Katalysezyklus mit den Co^{II} - oder Co^{III} -Verbindungen erfolgt.

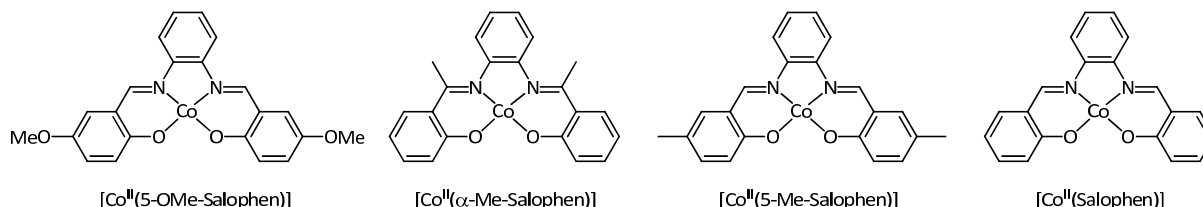


Abbildung 3.43: Erläuterung zu Tabelle 3.31.

Tabelle 3.31: Die aktivsten Katalysatoren der Redoxcarbonylierung bei 0.5 Mol% Kat.-Konzentration.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-OMe-Salophen})]$	67	90	60
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Me-Salophen})]$	59	93	55
3	$[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-Me-Salophen})]$	64	88	56
4	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$	54	96	52

Reaktionsbedingungen: $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ bar}$ CO , $t = 7\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:200$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:600$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = *p*-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Durch Substitution des Salophen-Liganden kann in einigen Fällen die Aktivität der korrespondierenden Cobaltkatalysatoren gesteigert werden. Tabelle 3.31 gibt die Ergebnisse bei Verwendung von 0.5 Mol% Katalysator wieder. Hierbei werden Unterschiede in den Standzeiten der aktivierten Katalysatoren deutlicher sichtbar als bei 2 Mol% Katalysatorkonzentration. Selbst bei dieser geringen Konzentration können Umsätze von mehr als 50 % sowie Selektivitäten von bis 96 % beobachtet werden. Die hier vorgestellten Katalysatoren setzen auch difunktionelle Substrate wie 2,4-Dinitrotoluol selektiv um. Auch andere Alkohole lassen sich als Lösungsmittel der Reaktion verwenden, so dass anstelle der Methyl- die entsprechenden Alkyl-*N*-phenylcarbamate erhalten werden. Die Kombination

3. DIE REDOXCARBONYLIERUNG VON ANILIN UND NITROBENZOL

aus geringen Herstellungskosten, der breiten Anwendungsmöglichkeiten der Katalysatoren und dem oft hochselektiven Verlauf der Reaktionen machen die Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol, verglichen mit der oxidativen und reduktiven Carbonylierung, zu einem sehr guten Verfahren der Carbamatsynthese.

4 DIE ERGEBNISSE DER OXIDATIVEN CARBONYLIERUNG

4.1 Kenntnisstand vor Aufnahme der Arbeiten

Pfeiffer,^[122] *Tsumaki*^[123] und später *Calvin*^[124] haben gefunden, dass Cobalt(II)-Chelatkomplexe wie das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ sowohl im festen, kristallinen Zustand, aber auch in organischen Lösungsmitteln, eine reversible Sauerstofffixierung eingehen können. Seitdem versuchten synthetische Chemiker die Chelate als Katalysatoren in Oxidationsreaktionen zu verwenden. Gebräuchliche Substrate sind Alkane,^[125] Alkohole,^[126] Phenole^[127] oder Thiophene.^[128] Auch Amine sind in Gegenwart von Sauerstoff umgesetzt worden. Je nach Reaktionsbedingungen können Azoaromaten^[95] oder Carbamate^[46, 50-53, 59, 60, 78] die Produkte der Cobaltkatalyse sein. Der Kenntnisstand vor Aufnahme dieser Untersuchungen ist in der Einleitung (Kapitel 1) zusammengefasst.

4.2 Optimierung der Reaktionsparameter

4.2.1 Variation des Metalles in den Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin

4.2.1.1 Die Komplexe vom Salophen-Typ als Katalysatoren

Aufgrund der Vorarbeiten von *Leung et al.*^[46, 50] ist bekannt, dass die Verwendung verschiedener Metalle bei gleich bleibendem Ligandmotiv möglich ist. Allerdings wurde die Variation des Metalles nur in Verbindung mit N_4 -Liganden wie H_2Tpp (Tpp = Tetraphenylporphyrin) und H_2Pc (Pc = Phthalocyanin) untersucht. Ein direkter Vergleich der eigenen mit den publizierten Werten kann nicht erfolgen, da bei *Leung* anstelle von Methanol Ethanol sowie ein halogenidhaltiger Promotor zur Darstellung der Carbamate des Anilins verwendet wurde.

Leung et al. konnten für die Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ die höchste Aktivität aller getesteten Katalysatoren feststellen (2 Mol%, U = 100 %, S = 99 %; TOF = 33 h^{-1}). Der Verwendung von N_4 -Liganden anstelle der $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Chelate führte bei gleich bleibenden Metall zu schlechteren Katalyseergebnissen ($[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Pc})]$: U = 77 %, S = 84 %; TOF = 26 h^{-1}). Es zeigte sich zudem, dass die Cobaltverbindungen die bevorzugten Katalysatoren unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sind. Die Katalysatoren wie $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Pc})]$, $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{Tpp})]$ oder $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{Tpp})\text{Cl}]$ weisen alle eine geringere Aktivität als $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ auf.^[46, 50]

Orejon et al.^[52] verwendeten erstmalig einen Salophen-Katalysator zur Darstellung von Carbamaten. Mit 2 Mol% $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sal-5-NO}_2\text{-phen})]$ konnte das Substrat Anilin vollständig umgesetzt werden (130 °C, 60 bar, 3 h, NaI). Die Selektivität bezüglich *n*-Butyl-*N*-phenylcarbammat beträgt 83 %. Das restliche Anilin wird in *N,N*-Diphenylharnstoff umgewandelt.

Da nach den Angaben von *Orejon* sich mit dem Salophen-Katalysator mehr Carbamat als mit seinem Salen-Analogon herstellen lassen, wurden in einer ersten Versuchsreihe Salophen-Komplexe mit verschiedenen 3d-Metallen auf ihrer katalytische Aktivität in der oxidativen Carbonylierung von Anilin untersucht. Die in Abbildung 4.1 präsentierten Ergebnisse wurden mit 10 Mol% Katalysator und, im Unterschied zu *Leung* oder *Orejon*, ohne halogenidhaltigen Promotor erhalten.^[20]

Die Umsätze der verschiedenen Metall-Salophenkomplexe (10 Mol%) betrugen mindestens 40 %. Jedoch waren alle Komplexe bis auf das Co-Derivat nahezu unselektiv in Bezug auf die Bildung von Carbamat. Die niedrigen Selektivitäten des Kupfer-, Eisen-, Mangan- und Nickelkomplexes können der Bildung von Polyanilin zugeschrieben werden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Leung et al.* können die gewonnen Daten nicht bestätigen, dass auch andere Metalle als Cobalt eine zufrieden stellende Aktivität besitzen.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

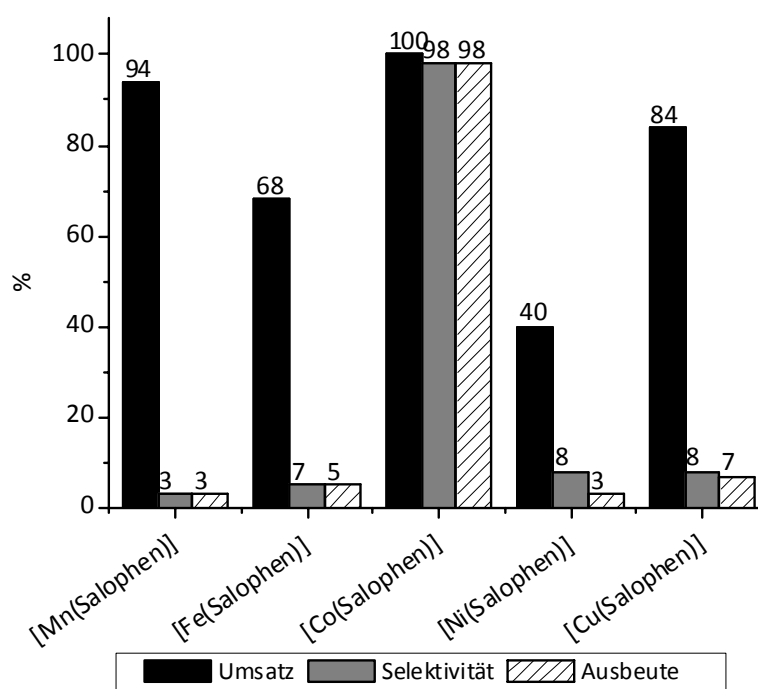


Abbildung 4.1: Die Komplexe vom Salophen-Typ als Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin.^[20] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin. Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 36\text{ bar CO und } 4\text{ bar O}_2$, $t = 3\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:10$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$.

Die extrem hohe Katalysatorkonzentration von 10 Mol% und die Tatsache, dass die Versuche unter optimierten Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden ($165\text{ }^{\circ}\text{C}$, 40 bar, 3 h) unterstreichen dies. Die Erklärung für die im Vergleich zu *Leung* schlechten Ergebnisse der Katalyseexperimente könnten durch das Fehlen des halogenidhaltigen Promotors begründet werden. Dennoch kann aus dieser Versuchsreihe ein positives Fazit gezogen werden, weil der bis dato für die oxidative Carbonylierung literaturunbekannte Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ auch ohne Zusatz größerer Mengen an NaI ein exzellenter Katalysator ist.

4.2.1.2 Komplexe vom Salen-Typ als Katalysatoren

Der Salen-Ligand wurde des Öfteren als Cobaltkomplex in der oxidativen Carbonylierung von Anilin eingesetzt.^[46, 50-53, 59, 60, 78] Es wurden aber bisher keine anderen $[M(\text{Salen})]$ -Komplexe als Katalysatoren dieser Reaktion veröffentlicht.

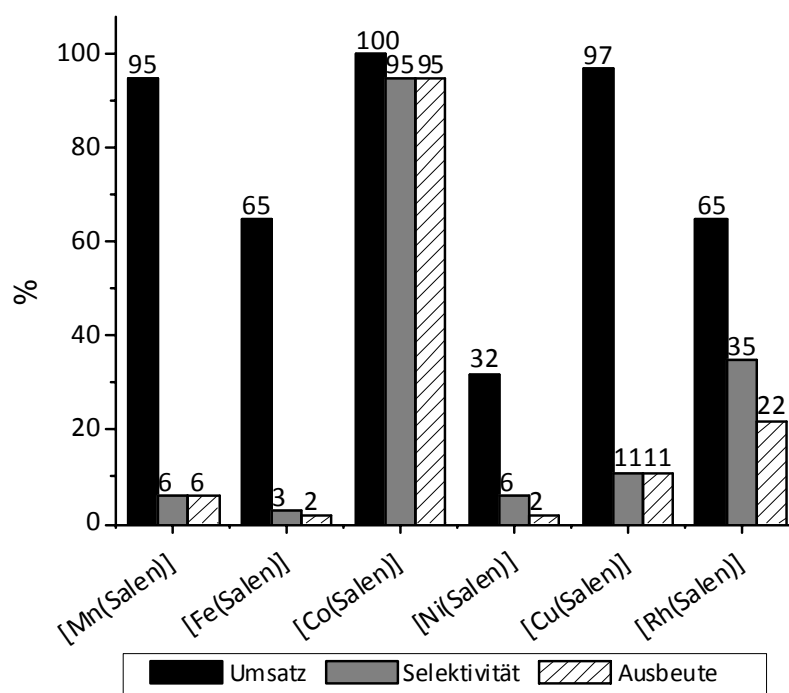


Abbildung 4.2: Die Komplexe von Salen-Typ.^[20] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin. Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 36\text{ bar CO und }4\text{ bar O}_2$, $t = 3\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:10$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$.

Die $[M^{\text{II}}(\text{Salen})]$ -Komplexe weisen selbst bei 10 Mol% Katalysatorkonzentration, bis auf das Coballderivat, vergleichsweise geringe Aktivitäten auf. Mit den 3d-Metallkomplexen konnte in den Experimenten, der Nickelkomplex ausgenommen, mehr als 65 % des Anilins umgesetzt werden. Der in den meisten Katalyseexperimenten beobachtete unselektive Verlauf der Reaktion kann auf die oxidative Bildung des Polyanilins zurückgeführt werden, die offenbar am besten durch $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ und $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ gefördert wird. Auch *Benedini et al.*^[95] konnten polymere Verbindungen als Nebenprodukte feststellen. Zur genaueren

Klärung der Reaktivität der 3d-Metallkomplexe aus Abbildung 4.2 muss nach Unterschieden in der Reaktivität gegenüber dem Substrat bzw. Reaktanden gesucht werden.

Vermutlich liegt der Schlüssel zur Erklärung der wesentlich schlechteren Aktivität der 3d-Metallkomplexe im Einzelfall in den gebildeten Sauerstoffaddukten oder in der Reaktivität gegenüber dem Substrat bzw. der Reaktanden.

Beispielsweise sind von dem $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ vier verschiedene Produkte der Reaktion mit O_2 bekannt. Neben terminalen Oxokomplexen^[129] sind auch μ -oxo-verbrückte,^[66] μ -peroxo-verbrückte sowie Superoxokomplexe in der Literatur dokumentiert.^[130] Gerade die Stabilität von Komplexen der Einheit $\text{M}^{\text{III}}\text{-O-M}^{\text{III}}$ könnte der Grund sein, dass die Eisen-, Mangan- und Cupferkomplexe im Gegensatz zu den Cobaltkatalysatoren inaktiv sind. Verbindungen mit $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O-Co}^{\text{III}}$ -Einheiten sind für Salensysteme nicht bekannt.

4.2.2 Variation der Katalysatorkonzentration

In der Literatur werden unterschiedliche Angaben zur Katalysatorkonzentration gemacht. *Benedini et al.* verwendeten in ihren ersten Carbonylierungsversuchen teilweise 50 Mol% an $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$.^[59] *Maddinelli et al.*^[60] arbeiteten mit Mengen von 10 bis 20 Mol%. Die besseren Ergebnisse wurden aber mit der höheren Katalysatorkonzentration von 20 Mol% erhalten. Aus ökonomischer Sicht sind kleinere Katalysatormengen vorzuziehen, wie sie in den Veröffentlichungen von *Leung*^[50] (1 mol%) oder *Oregon*^[52] (2 Mol%) zu finden sind. Beide Autoren verwenden in ihren Versuchen NaI als Promotor. Ein Ziel war es, die Ergebnisse ($U = 100\%$, $S = 99\%$) von *Leung* mit ähnlich geringen Katalysatorkonzentrationen (1 bis 2 Mol%) ohne Zusatz von NaI zu erreichen.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

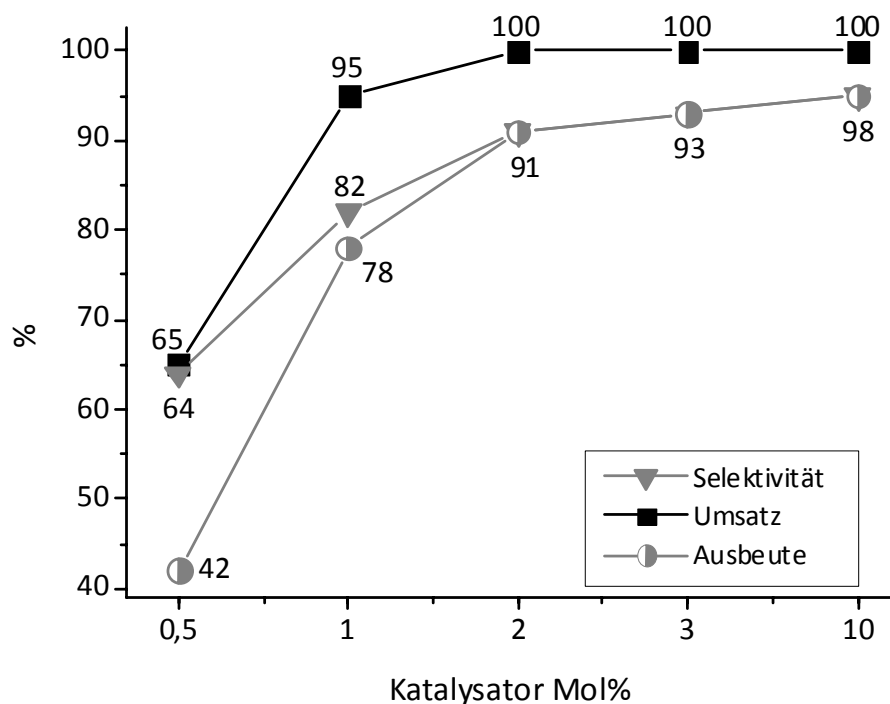


Abbildung 4.3: Die Variation der Katalysatorkonzentration.^[20] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin. Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 36\text{ bar CO}$ und 4 bar O_2 , $t = 3\text{ h}$, Katalysator = $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$.

Mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ können unter optimierten Reaktionsbedingungen (40 bar , $165\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 h) erst ab Konzentrationen von 2 Mol\% gute Resultate erhalten werden. Bei geringeren Konzentrationen (0.5 Mol\%) macht sich die im Hintergrund auch unkatalysiert ablaufende Autoxidation von Anilin in Form von schlechten Selektivitätswerten bemerkbar. Effektiven Schutz vor Substratverlust bieten daher höhere Konzentrationen des Cobaltkomplexes, weil das Anilin schneller in das experimentell nachgewiesene Intermediat *N,N'*-Diphenylharnstoff oder das Produkt Methyl-*N*-phenylcarbamate überführt wird. Beide Substanzen unterliegen im Gegensatz zu Anilin nicht mehr Oxidationsprozessen. Ab einer Konzentration von 2 Mol\% werden vollständige Umsätze und Selektivitäten über 90% beobachtet. Zusätzlicher Katalysator macht sich nur geringfügig bemerkbar, da der Selektivitätsunterschied zwischen Eintrag 3 und 5 nur sieben Prozent beträgt, obwohl fünf Mal mehr $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ eingesetzt wurde. Anhand dieser Resultate ist aber auch ersichtlich, dass schon mit geringen Katalysatorkonzentrationen von 0.5 Mol\% nur eine Selektivität von 65% , wegen der im Hintergrund ablaufenden Anilin-Autoxidation, erzielt werden kann.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

Zwei Faktoren limitieren die Lebensdauer der Schiff-Basenkomplexe. Zum einen können die Komplexe besonders in Gegenwart von Protonen und des Nebenproduktes Wasser der Hydrolyse unterliegen. Sie zerfallen in die jeweiligen Bausteine (siehe 3.3.2.4).^[63] Die weitaus höhere Gefahr besteht in Gegenwart von Sauerstoff in der Oxidation des Liganden^[131] oder der organischen Einzelkomponenten nach erfolgter Hydrolyse.^[37] Der TON-Wert ist ein Maß für die Lebensdauer eines Komplexes, der TOF-Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit des langsamsten Schrittes des Katalysezyklusses. Exemplarisch ist der TON- und TOF-Wert für die zwei verwendeten Standardkatalysatoren (2.0 Mol%) in dieser Arbeit in Tabelle 4.1 veranschaulicht.

Tabelle 4.1: Errechnete TON- und TOF-Werte in der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei einer Katalysatorkonzentration von 2.0 Mol%.

Eintrag	Katalysator	TON	TOF [h^{-1}]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$	42	14
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$	33	11

Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 36\text{ bar CO}$ und 4 bar O_2 , $t = 3\text{ h}$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$. Die TOF-Werte wurden nach 3 Stunden bestimmt.

Die Analyse der Tabelle 4.1 ergibt, dass die Cobaltkomplexe die Aktivität einiger Palladiumkatalysatoren übertreffen (s. Einleitung). Der TOF-Wert (4540 h^{-1}) eines der aktivsten Katalysatoren, $[\text{Pd}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2] - \text{BMImBF}_4$,^[132] wird allerdings nicht erreicht. Dennoch sollte nicht vergessen werden, dass die Reaktion hochselektiv verläuft und dass auf die Anwendung von halogenidhaltigen Promotoren verzichtet werden kann.

4.2.3 Einfluss von Additiven und Promotoren auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren

Gelegentlich werden neben dem eigentlichen Katalysator noch Promotoren oder Cokatalysatoren benötigt, damit akzeptable Ergebnisse erzielt werden. Besonders bei Anwendung von Palladiumkatalysatoren sind zusätzliche Cokatalysatoren notwendig, die die katalytisch aktive Spezies regenerieren. Hier werden unter anderem CoCl_2 ^[133] aber auch FeCl_3 ^[133] oder CuCl_2 ^[134] eingesetzt. Bei letzterem bestehen Parallelen zu dem bekannten *Wacker-Prozess*.^[134] Aber auch halogenidhaltige Verbindungen werden des Öfteren wegen ihres positiven Einflusses auf die oxidative Carbonylierung von Anilinen genannt.^[47, 135] Die mögliche Rolle der iodhaltigen Verbindungen wurde schon in Kapitel 3.3.4 dargelegt. Obwohl das Kontrollexperiment mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ zeigt, dass die erhaltenen Umsätze und Selektivitäten kaum übertroffen werden können, sollen trotzdem gängige Additive auf ihren Einfluss hin untersucht werden.

Tabelle 4.2: Der Einfluss von Additiven auf die Aktivität von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ in der oxidativen Carbonylierung von Anilin.^[20]

Eintrag	Additiv	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	-	100	91	91
2	$\text{NaI}^{[a]}$	100	90	90
3	$p\text{-TsOH}^{[b]}$	79	18	14
4	$\text{DMP}^{[c]}$	100	85	85
5	$\text{PhNO}_2^{[d]}$	100	86	86

Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ °C}$, $p = 36\text{ bar CO}$ und 4 bar O_2 , $t = 3\text{ h}$, Katalysator = $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1.50$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

^[a] $= n_{\text{Kat}}/n_{\text{NaI}} = 1:1$. ^[b] $= n_{\text{Kat}}/n_{p\text{-TsOH}} = 1:1$. ^[c] $= n_{\text{Kat}}/n_{\text{DMP}} = 1:50$, DMP = 2,2'-Dimethoxypropan. ^[d] $= n_{\text{NB}}/n_{\text{AN}} = 1:5$.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

Bei Einsatz von 2 Mol% $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ kann kein positiver Effekt iodhaltiger Promotoren beobachtet werden (Eintrag 1 und 2). Es ist kein signifikanter Unterschied zu dem Kontrollexperiment festzustellen. Auch die anderen Additive haben keine positive Auswirkung auf die Carbonylierungsreaktion. Weder die wasserentziehende Eigenschaft des DMP noch die Anwesenheit eines zusätzlichen Oxidationsmittels (PhNO_2) können die Selektivität der Reaktion steigern. Der Zusatz von Protonen ($p\text{-TsOH}$) vermindert nicht nur den Anilinumsatz, sondern auch die Ausbeute an Carbamat.

In einer zweiten Versuchsreihe sollte der Einfluss von basischen, stickstoffhaltigen organischen Verbindungen wie *N*-Methylimidazol (NMI) dokumentiert werden. Dieses bewirkt in der kupfervermittelten oxidativen Carbonylierung von Methanol eine deutliche Verbesserung der Aktivität.^[136] *Maddinelli et al.*^[60] berichteten von einem Experiment der oxidativen Carbonylierung mittels $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$, dem sogar Äquimolare Mengen an Pyridin, bezogen auf das Amins substrat, zugesetzt wurden. In dem entsprechenden Kontrollexperiment ohne Pyridinzusatz wurde doppelt so viel 1-Adamantylamin in Methyl-*N*-adamantylcarbamate umgewandelt. Während erster Testläufe wurde der vermeintlich positive Effekt von NMI auch für die cobaltvermittelte Carbonylierung von Anilin vermutet.^[20] Dieser konnte durch mehrmaliges Wiederholen der Experimente allerdings nicht bestätigt werden (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Der Einfluss von Basen auf die Aktivität von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ in der oxidativen Carbonylierung von Anilin.

Eintrag	Additiv	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	-	100	91	91
2	NMI	95	82	78
3	Pyridin	100	72	72
4	Triethylamin	91	71	65

Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 36\text{ bar CO}$ und 4 bar O_2 , $t = 3\text{ h}$, Katalysator = $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:50$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Base}} = 1:5$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Im Vergleich zu dem Kontrollexperiment wirkt sich jeglicher Zusatz einer organischen stickstoffhaltigen Base negativ auf das Ergebnis aus. Das jeweilige Ergebnis scheint nicht von der Koordinationsfähigkeit der zugesetzten Base abhängig zu sein.

Die Ergebnisse aus diesem Kapitel beweisen, dass keine weiteren Promotoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin zu Methyl-*N*-phenylcarbammat zugesetzt werden müssen.

4.2.4 Einfluss von Wasser auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren

Anhand der Ergebnisse aus Kapitel 3.2.5 kann angenommen werden, dass das Carbamat (MPC) nicht sonderlich hydrolyseempfindlich ist. In den Publikationen von *Benedini*,^[59] *Maddinelli*^[60] sowie *Leung*^[50] wird auf den Einfluss von Wasser auf die cobaltvermittelte oxidative Carbonylierung von Aminen nicht näher eingegangen.

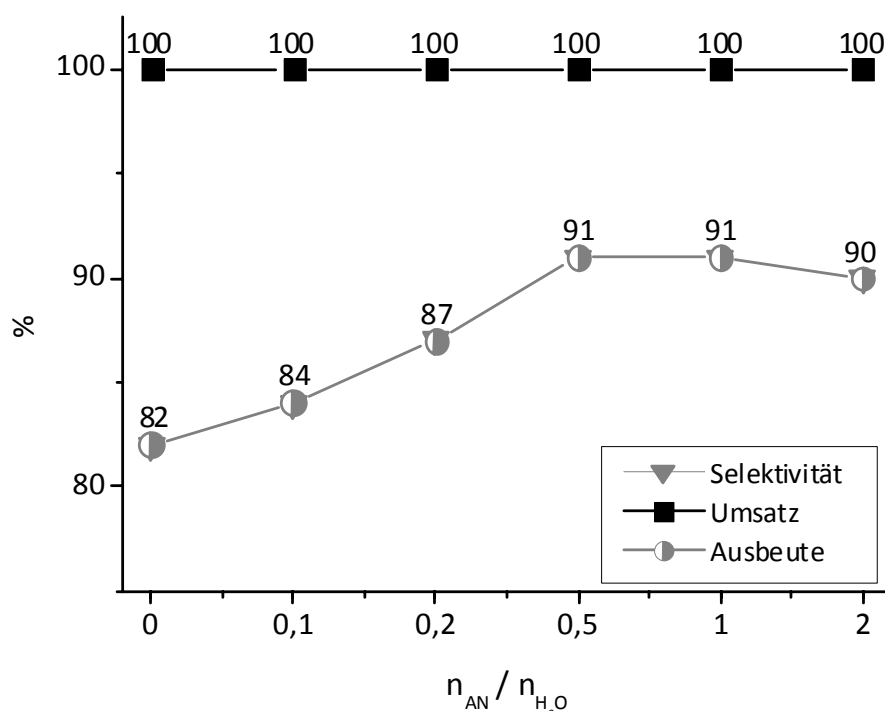


Abbildung 4.4 Der Einfluss von Wasser auf die oxidative Carbonylierung von Anilin. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin. Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ °C}$, $p = 36\text{ bar CO}$ und 4 bar O_2 , $t = 3\text{ h}$, Katalysator = $[Co^{II}(\text{Salophen})]$, $n_{Kat}/n_{AN} = 1:50$, $n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1$.

Anstelle des wasserhaltigen Methanols wurde in den folgenden Experimenten absolutiertes Methanol benutzt. Die in Abbildung 4.4 angegebenen Wasseräquivalente wurden definiert dazu gegeben und beziehen sich auf die verwendete Katalysatormenge von 2 Mol%.

Die Abbildung 4.4 beweist, dass Wasser keinen inhibierenden Einfluss auf die oxidative Carbonylierung von Anilin ausübt. Es darf nicht vergessen werden, dass pro Mol Carbamat ein Mol Wasser gebildet wird. Wenn sich die Anwesenheit von Wasser im Reaktionsmedium negativ auswirken würde, dann hätten gerade bei einem Verhältnis von $n_{\text{AN}}/n_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ bessere Werte als bei $n_{\text{AN}}/n_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ beobachtet werden müssen. Spuren ($n_{\text{AN}}/n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5-2$) von Wasser scheinen bei Start der Carbonylierungsreaktion sogar förderlich zu sein. Aufgrund der Ergebnisse aus Abbildung 4.4 kann auf einen Wasserscavenger verzichtet werden.

4.2.5 Das Zeitverlauf der oxidativen Carbonylierung von Anilin

Die Effektivität eines Katalysators wird nicht nur durch lange Standzeiten, hohe Umsätze und Selektivitäten belegt, sondern auch durch hohe Umsatzraten beschrieben. Für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ variieren die in der Literatur angegebenen Reaktionszeiten von 3^[50] bis 72^[59, 60] Stunden.

Der Zeitverlauf der oxidativen Carbonylierung wurde in dieser Arbeit mit einer Katalysatorkonzentration von 2 Mol% $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ aufgenommen. Bei einer Reaktionsdauer von nur einer halben Stunde werden scheinbar schlechte Selektivitätswerte festgestellt. Dagegen führen längere Reaktionszeiten zu besseren Selektivitäten. Insofern kann der Selektivitätsverlust nach Abbruch der Reaktion bei einer halben Stunde nicht auf die irreversible Bildung von Nebenprodukten zurückgeführt werden, da sonst ein anderer Verlauf beobachtet würde. Die Begründung für die mäßige Selektivität bei $t = 0.5 \text{ h}$ kann mit der Bildung von größeren Mengen DPU erklärt werden. Der Harnstoff kann durch Methanolyse und erneuter Carbonylierung des wiedergewonnen Anilins vollständig in MPC überführt werden.

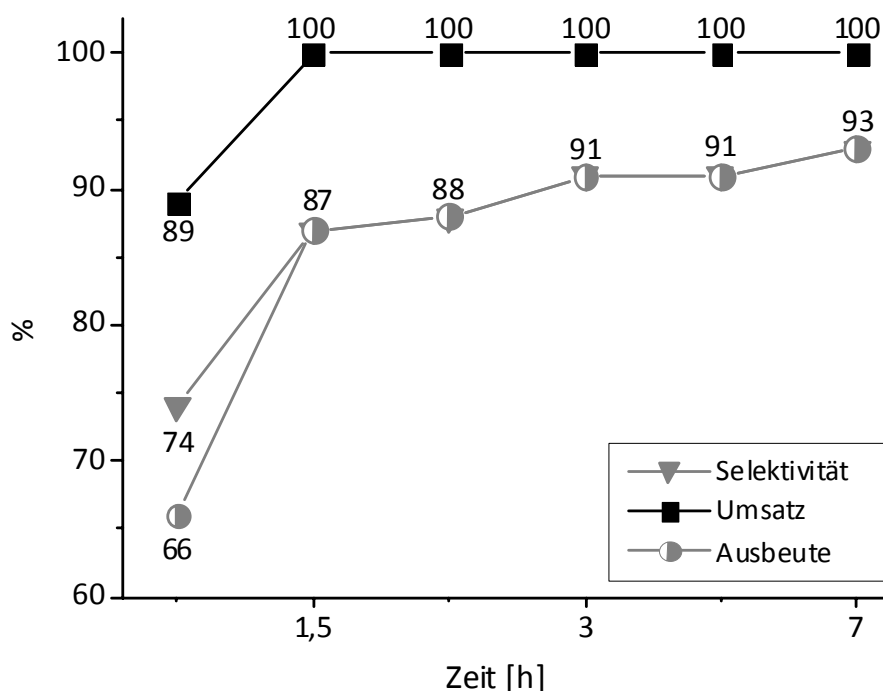


Abbildung 4.5: Das Zeitverlauf der oxidativen Carbonylierung von Anilin.^[20] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin. Reaktionsbedingungen $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 36\text{ bar}$ CO und 4 bar O_2 , Katalysator = $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:50$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$.

Da keine wesentliche Verbesserung der Resultate nach drei Stunden Reaktionszeit eintritt, wurden alle nachfolgend durchgeführten Versuche nach drei Stunden abgebrochen. Das Ergebnis der Abbildung 4.5 ist deckungsgleich mit den in der Patentliteratur veröffentlichten Reaktionszeiten von *Leung*.^[50]

4.2.6 Druckverlauf der oxidativen Carbonylierung von Anilin

Die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der oxidativen Carbonylierung von Aminen mittels $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ belegen die Druckabhängigkeit der Reaktion. Die stetige Erhöhung des Gesamtdruckes wirkt sich nach *Maddinelli* positiv in Bezug auf die Carbamatbildung aus.^[60]

Die eigenen Versuche unter Verwendung von geringeren Drücken (10 bis 30 bar) wurden in einer modifizierten Arbeitsweise durchgeführt. Nach Befüllen des Autoklaven mit den Reaktanden wurden die Reaktivgase mit einem Gesamtdruck von 40 bar aufgepresst. Für die

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

Durchmischung per Diffusion wurden etwa 10 Minuten veranschlagt wurden. Anschließend wurde der gewünschte Druck über ein Ventil eingestellt. Die Ergebnisse der Abbildung 4.6 wurden mit einer Katalysatorkonzentration von 2 Mol% [Co^{II}(Salophen)] erhalten.

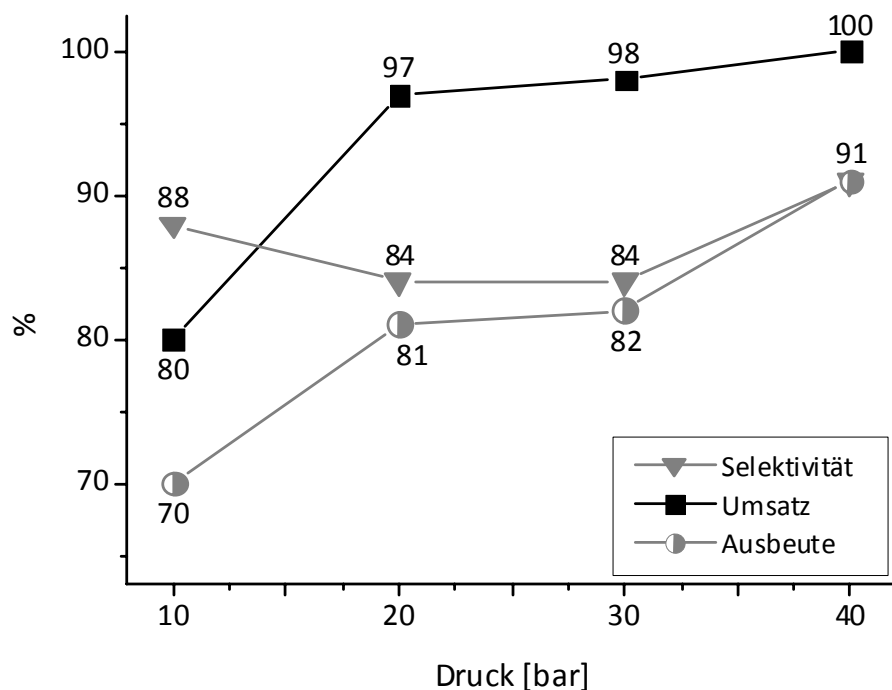


Abbildung 4.6: Das Druckverlauf der oxidativen Carbonylierung von Anilin. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin. Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n_{\text{CO}}/n_{\text{O}_2} = 9:1$, $t = 3\text{ h}$, Katalysator = [Co^{II}(Salophen)], $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:50$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$.

Abbildung 4.6 bestätigt die in der Literatur berichtete Druckabhängigkeit der oxidativen Carbonylierung von Anilin. Durch stetige Erhöhung der bei 25 °C eingestellten Partialdrücke von CO und O₂ auf- und damit der Arbeitsdrücke bei 165 °C werden verbesserte Ergebnisse erhalten. Die besten Resultate werden mit einem anfänglichen Aufpressdruck von 40 bar gewonnen.

Jedoch muss bei der Interpretation der Abbildung 4.6 die Tatsache beachtet werden, dass bei einem Aufpressdruck von 10 bar nicht das gesamte Substrat verbraucht werden kann. Nach der allgemeinen Gasgleichung sind bei einem Gesamtdruck von 10 bar rund 4.4 mmol O₂ in dem Autoklaven vorhanden. Theoretisch werden aber 5.5 mmol O₂ benötigt, wenn das gesamte Anilin zu 100 % in MPC überführt werden soll. Erst bei den Reaktionen mit Drücken von mehr als 10 bar befinden sich ausreichende Mengen an Oxidationsmittel in den Druckapparaturen, so dass voller und selektiver Umsatz erzielt werden kann. Höhere

Sauerstoffpartialdrücke wurden aus Gründen der Arbeitssicherheit bzw. Explosionsgrenzen von CO/O₂-Gemischen nicht verwendet.

Die Ergebnisse von *Leung* deuten an, dass das Arbeiten mit Drücken von bis zu 100 bar noch bessere Resultate ergeben könnte.^[50]

4.2.7 Temperaturverlauf der oxidativen Carbonylierung von Anilin

Die Arbeiten von *Benedini*,^[59] *Madinelli*^[60] sowie *Leung*^[46, 50] belegen die Temperaturabhängigkeit der oxidativen Carbonylierung von Aminen. Die Carbonylierung von Anilin kann mit [Co^{II}(Salen)] als Katalysator schon bei 25 °C durchgeführt werden, jedoch geht mit Verdopplung der Temperatur auf 50 °C eine 100 %ige Steigerung der Carbamatausbeute einher. Die bei 50 °C erzielte Ausbeute an MPC beträgt gerade einmal 24 % MPC.^[59] Die eigenen Ergebnisse sind Abbildung 4.7 zu entnehmen.

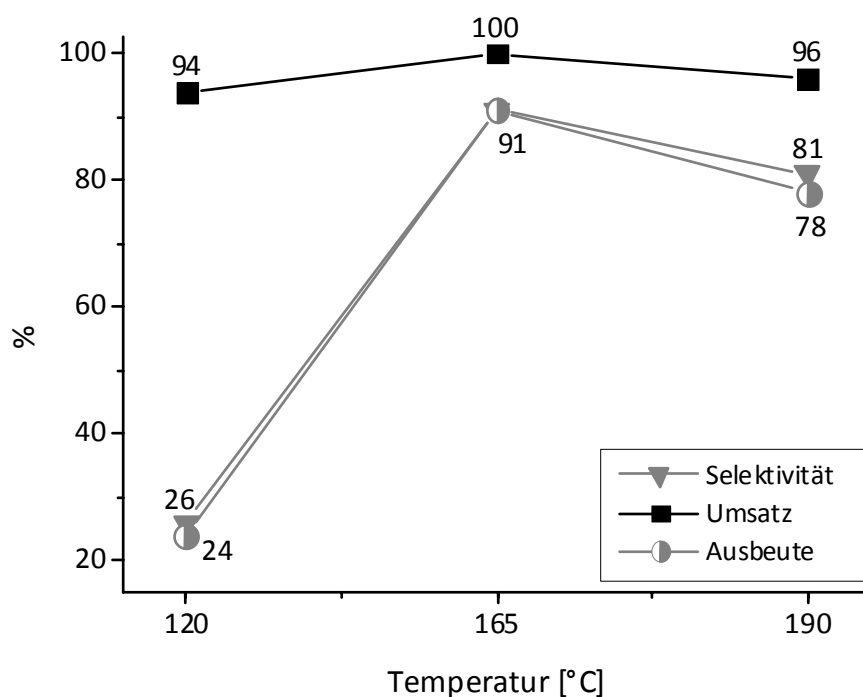


Abbildung 4.7: Das Temperaturverlauf der oxidativen Carbonylierung von Anilin.^[20] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin. Reaktionsbedingungen: p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, Katalysator = [Co^{II}(Salophen)], n_{Kat}/n_{AN} = 1:50, n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1.

Niedrigere Temperaturen (120 °C) führen zur Bildung beträchtlicher Mengen an *N,N'*-Diphenylharnstoff, was sich in einem schlechten Selektivitätswert niederschlägt. Wenn die Temperatur auf 165 °C erhöht wird, können die maximal erreichbaren Werte für Umsatz und Selektivität beobachtet werden. Demzufolge benötigt die Methanolyse des Harnstoffs höhere Temperaturen und einen Überschuss an Methanol. Noch höhere Reaktionstemperaturen als 165 °C führen zur Bildung nichtflüchtiger Nebenprodukte wie Polyanilin. Diese sind zwar nicht per GC zu detektieren, lagern sich aber als schwarzes Material auf der Oberfläche des Autoklaveninlets ab. Der scheinbar leicht zurückgegangene Umsatz bei 190 °C könnte durch die Bildung von Anilin infolge der Methanolyse von MPC eventuell erklärt werden.

4.2.8 Zusammenfassung mit Angabe der optimalen Reaktionsparameter

Nachdem alle Reaktionsparameter einzeln diskutiert wurden, sollen die optimalen Bedingungen zusammengefasst werden. Ab einer Katalysatorkonzentration von 2 Mol% [Co^{II}(Salophen)] können vollständige Umsätze und sehr hohe Selektivitäten (91 %) festgestellt werden. Hohe Katalysatorkonzentrationen sind wegen der parallel und unabhängig ablaufenden Autoxidation von Anilin als Hintergrundreaktion sinnvoll. In Analogie zu der Redoxcarbonylierung wurde als zweite Standardkatalysatorkonzentration 0.5 Mol% gewählt.

Tabelle 4.4: Die optimierten Reaktionsparameter der oxidativen Carbonylierung von Anilin.

Eintrag	Kat [Mol%]	T [°C]	p _{co} [bar]	p _{o2} [bar]	t [h]	Umsatz [%]	Selekt. [%]	Ausbeute [%]
1	2	165	36	4	3	100	91	91
2	0.5	165	36	4	3	65	64	42

Reaktionsbedingungen: Katalysator = [Co^{II}(Salophen)]. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Es werden in der Gegenwart von Sauerstoff aber erheblich stabilere Katalysatoren benötigt, die nicht so schnell einem oxidativen oder hydrolytischen Ligandabbau erliegen. Der bei 0.5 Mol% errechnete Selektivitätswert (64 %) liegt weit hinter dem vergleichbaren bei Anwendung von Nitrobenzol (96 %) als Oxidationsmittel. Es werden keine Promotoren (Säuren, Basen, Halogenide) benötigt. Als besonders günstig haben sich Temperaturen von 165 °C und Aufpressdrücke von 40 bar bei Raumtemperatur erwiesen. Das optimale Druckverhältnis der Reaktivgase beträgt $\text{CO/O}_2 = 9:1$. Tabelle 4.4 fasst die optimalen Ergebnisse zusammen.

4.3 Optimierung des Katalysatorsystems in der oxidativen Carbonylierung von Anilin

4.3.1 Binäre Cobaltsalze bzw. Cobaltkomplexe mit zweizähnigen Chelatliganden als Katalysatoren

Der Vorteil bei Einsatz von Cobaltsalzen als Katalysatoren ist, dass keine aufwendigen Ligandsynthesen erfolgen müssen. Ein möglicher Nachteil organischer Liganden besteht in deren Abbau durch Sauerstoff unter Bildung von CO_2 und Wasser.^[137] In der palladiumkatalysierten Carbonylierung von Anilin werden oft Metallsalze als Katalysatoren eingesetzt.^[133, 134, 138, 139] Da CoCl_2 nach *Benedini*^[59] kein Katalysator der oxidativen Carbonylierung von Anilin ist, wurde alternativ Cobalt(II)acetat für erste Tests gewählt.

Wie Eintrag 1 zeigt werden bei Einsatz von $\text{Co(OAc)}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ mäßige Ausbeuten und Selektivitäten erhalten. Dies ändert sich, wenn neben dem Cobaltsalz noch äquimolare Mengen eines Chelatbildners wie 1,10-Phenanthrolin eingesetzt werden. Dadurch lassen sich Umsatz sowie die Selektivität der Carbonylierung steigern. Ein großer Teil des Anilins geht aber immer noch durch Bildung von Nebenprodukten verloren. Eintrag 2 und 3 beweisen, dass Cobaltsalz und Chelat ohne vorherige Isolierung der entsprechenden Verbindung eingesetzt werden können.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

Tabelle 4.5: Binäre Cobaltsalze in Verbindung mit einem Äquivalent 1,10-Phenanthrolin als Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 2 Mol%.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$\text{Co(OAc)}_2^{[a]}$	66	45	30
2	$[\text{Co(OAc)}_2(\text{L})]^{[b]}$	91	62	56
3	$[\text{Co(OAc)}_2(\text{L})]^{[c]}$	94	55	52
4	$[\text{Co(OAcac)}_2(\text{L})]^{[c]}$	76	59	45
5	$[\text{Co(Tfa)}_2(\text{L})]^{[c]}$	51	59	30
6	$[\text{Co}(p\text{-TsO})_2(\text{L})]^{[c]}$	45	47	21
7	$[\text{CoBr}_2(\text{L})]^{[c]}$	73	42	31
8	$[\text{Co}(\text{PF}_6)_2(\text{L})]^{[c]}$	10	40	4
9	$[\text{CoSO}_4(\text{L})]^{[c]}$	25	16	4

Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 36\text{ bar CO und } 4\text{ bar O}_2$, $t = 3\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:50$, $n_{\text{Co}}/n_{1,10\text{-Phen}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

^[a] Eintrag ohne 1,10-Phen. ^[b] Komplex wurde vorher hergestellt. ^[c] Komplexbildung erfolgte *in situ*. Alle Salze wurden als die entsprechenden Hydrate eingesetzt.

Es konnte kein Zusammenhang zwischen der Säurestärke der protonierten Anionen und der Aktivität der Cobaltverbindungen gefunden werden. Des Weiteren scheint die Koordinationsfähigkeit der Gegenionen keinen Einfluss auf das Katalyseergebnis zu nehmen (vgl. hierzu Eintrag 6 und 7).

Insgesamt können durch die Kombination von einfachen Cobaltsalzen und eines zweizähnigen Neutralliganden nur mäßig aktive Katalysatoren generiert werden, die bei Weitem nicht an die Werte von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ heranreichen.

Ein Grund für die mäßigen Selektivitäten bei zusätzlicher Verwendung von zweizähnigen Chelatbildnern könnte die Generierung kationischer Komplexe wie $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Phen})_2\text{L}_2]^{3+}$ sein. Das Cobaltion wäre koordinativ abgesättigt, so dass für die Reaktion mit Substrat zunächst die Dissoziation eines Liganden erfolgen muss. Wahrscheinlich liegt während der Reaktion ein Gemisch diverser Cobaltspezies vor, deren katalytische Aktivität wohl stark variiert.

Die bevorzugte Kombination aus Metallsalz und zweizähnigen Chelatbildner übersteigt bei der palladiumvermittelten oxidativen Carbonylierung in der Regel das Verhältnis von 1:1. Oft

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

werden doppelt so viele Äquivalente des Liganden der Reaktion zugesetzt.^[38] In einer zusätzlichen Versuchsreihe wurden daher die Äquivalente des Chelatbildners in Bezug auf Cobalt(II)acetat variiert.

Tabelle 4.6: Variation der 1,10-Phenanthrolinäquivalente bei Verwendung von $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ als Katalysator der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 2 Mol%.

Eintrag	Co/1,10-Phen	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	1:1	91	62	56
2	1:2	49	29	14

Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 36\text{ bar CO}$ und 4 bar O_2 , $t = 3\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:50$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$.
Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Nach Tabelle 4.6 führt die doppelte Menge an Chelatligand zu einer Halbierung des Umsatzes und der Selektivität. Es werden wahrscheinlich durch den Ligandüberschuss inaktive Cobaltspezies gebildet.

Durch Variation des zweizähligen Liganden könnten aktivere Katalysatoren erhalten werden. Abbildung 4.8 zeigt eine Auswahl verschiedener zweizähliger Liganden, die in ein weiteres Screening aufgenommen wurden.

Die besten Ergebnisse innerhalb dieser Versuchsreihe wurden mit 2,2'-Bipyridinliganden bei einer Katalysatorkonzentration von 2 Mol% erhalten. Erstaunlicherweise sind die Werte aus Eintrag 1 mit denen von 2 Mol% $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ vergleichbar. Der Einsatz von elektronenreicheren 2,2'-Bipyridinliganden (Eintrag 2) ist mit einem leichten Rückgang der Aktivität des Katalysators verbunden. Dieselbe Feststellung wird bei Verwendung von starreren Liganden wie 1,10-Phenanthrolin gemacht (Eintrag 3). Dies ist ein anderer Trend als bei der palladiumkatalysierten Carbonylierung von Anilin.^[15]

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

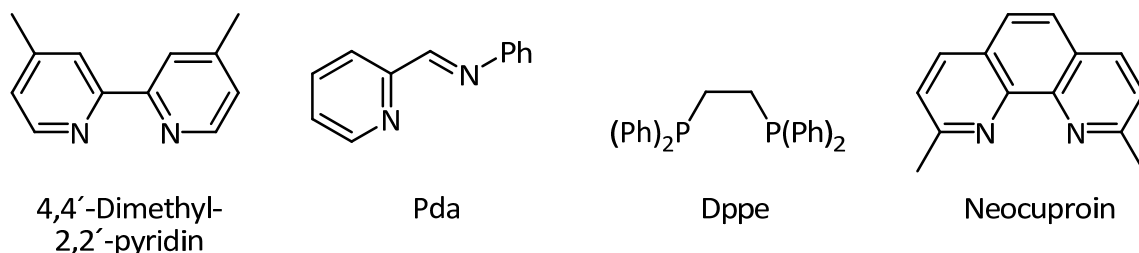


Abbildung 4.8: Erläuterung zu Tabelle 4.7.

Tabelle 4.7: Variation der zweizähligen Neutralliganden bei Verwendung von $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ als Katalysator der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 2 Mol%.

Eintrag	Ligand	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	2,2'-Bipyridin	92	74	68
2	4,4'-Dimethyl- 2,2'-bipyridin	94	68	64
3	1,10-Phen	94	55	52
4	Pda	81	57	46
5	Dppe	67	57	38
6	Neocuproin	49	53	26

Reaktionsbedingungen: $T = 165 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 36 \text{ bar CO}$ und 4 bar O_2 , $t = 3 \text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:50$, $n_{\text{Co}}/n_{\text{Ligand}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Die Einschränkung der Koordinationsfähigkeit des Liganden setzt ebenfalls die Aktivität des korrespondierenden Katalysators herab (Eintrag 6).

Der Eintrag 4 stellt das beste Ergebnis einer unabhängigen Testreihe von zweizähligen neutralen Schiff-Basenliganden in Verbindung mit $\text{Co}(\text{II})$ acetat dar, die in dieser Arbeit nicht aufgelistet ist. Diphosphan-Liganden (Eintrag 5) sind ebenfalls nicht besonders effektiv. Das kann u. a. auf die Oxidationsempfindlichkeit von Phosphor(III)-Verbindungen zurückgeführt werden.

Immerhin können mit dem besten zweizähligen Neutralliganden in Verbindung mit $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ Werte erhalten werden, die an die Resultate der schlechteren N_2O_2 -Schiff-Basenkatalysatoren heranreichen.

4.3.2 Cobaltkomplexe mit zweizähligen, monoanionischen Chelatliganden als Katalysatoren

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse mit Komplexen der Art $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L})_2]$ vorgestellt werden. Insgesamt werden zwei Tabellen gezeigt, welche sich durch die angewendete Katalysatorkonzentration von 0.5 und 2 Mol% unterscheiden.

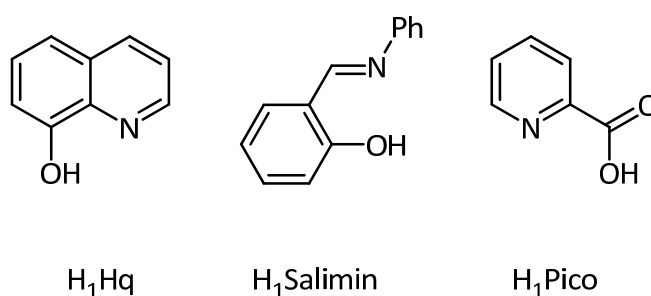


Abbildung 4.9: Erläuterung zu Tabelle 4.8 und Tabelle 4.9.

Tabelle 4.8: Cobaltkomplexe mit zweizähligen, monoanionischen Chelatliganden als Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 0.5 Mol%.^[39]

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Hq})_2]$	47	57	27
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salimin})_2]$	46	39	18
3	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Pico})_2]$	31	48	15
4	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$	65	64	42

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:200, n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Weder die bei 0.5 Mol% erreichten Ausbeuten noch die korrespondierenden Selektivitäten lassen einen Einsatz von Katalysatoren der Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_1\text{O}_1)_2]$ in der oxidativen Carbonylierung von Anilin als sinnvoll erscheinen. Eintrag 4 dient lediglich als Vergleichsexperiment.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

Durch die Erhöhung der Katalysatorkonzentration kann erstaunlicherweise nur die Aktivität des $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Quin})_2]$ -Katalysators erheblich gesteigert werden (Tabelle 4.9).

Tabelle 4.9: Cobaltkomplexe mit zweizähligen, monoanionischen Chelatliganden als Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 2 Mol%.^[39]

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Hq})_2]$	71	63	45
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salimin})_2]$	43	47	20
3	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Pico})_2]$	54	33	18
4	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$	100	91	91

Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ °C}$, $p = 36\text{ bar CO}$ und 4 bar O_2 , $t = 3\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:200$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$.
Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Nach dem postulierten Reaktionsmechanismus (siehe Kapitel 4.6) wird unter anderem die Oxidationsstufe +3 während des Katalysezyklus durchlaufen. Die favorisierte geometrische Anordnung zweizähliger Liganden um ein Co(III) -Ion ist das Oktaeder. Im Falle der in Tabelle 4.9 verwendeten Chelate kann es während der Katalysereaktion zu einer Umverteilung der Liganden kommen. Es könnten daher Komplexe vorliegen, in denen das Cobaltion von drei N_1O_1 -Liganden umgeben wird. Das Resultat hieraus ist die Absättigung der Koordinationssphäre, so dass für eine weitere Reaktion zuerst die Dissoziation eines Liganden erfolgen muss. Parallel hierzu werden die restlichen Cobaltionen nicht von stickstofftragenden Liganden chelatisiert. Wie Tabelle 4.5 beweist, sind die binären Co(II) - und Co(III) -Salze ohne Zusatz von Stickstoffliganden mäßige Katalysatoren.

Die Abhängigkeit der erhaltenen Resultate von der quadratisch planaren Komplexgeometrie ist im Vergleich zu der Redoxcarbonylierung nicht so stark ausgeprägt, was später vorgestellte Testreihen belegen werden.

4.3.3 Cobaltkomplexe mit tetradentaten N_4^{2-} -Liganden als Katalysatoren

Entgegen den Berichten von *Leung*^[46, 50] sind Komplexverbindungen mit makrozyklischen N_4^{2-} -Liganden mäßig aktive Katalysatoren für die Herstellung von Methyl-*N*-phenylcarbammat.^[20] Allerdings arbeiteten *Leung et al.* im Gegensatz zu den hier präsentierten Screenings^[20] mit halogenidhaltigen Promotoren. Es kann aber nicht allein an dem fehlenden Promotor liegen, denn die gleichzeitig erwähnten N_2O_2 -Komplexe sind ohne Zusatz von NaI in der Lage, die Reaktion zu katalysieren. In ihren Carbonylierungsexperimenten benutzten *Leung et al.*^[46, 50] um 40 bar höhere Aufpressdrücke, was ein Erklärungsansatz sein könnte.

Die Komplexe mit N_4 -Chelatliganden sind mäßig aktive Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung. Die Ergebnisse der Tabelle 4.10 wurden mit einer Katalysatorkonzentration von 2 Mol% erhalten. In das Screening wurde zusätzlich noch die Verbindung $[Co^{II}(Dmg)_2]$ aufgenommen (Eintrag 9). Obwohl der Ligand zwei Hydroxylgruppen aufweist, wird bei der Komplexbildung nur eine OH-Gruppe deprotoniert. Der Ligand ist somit monoanionisch, die andere OH-Gruppe bildet eine Wasserstoffbrücke zu dem zweiten Chelatliganden im Komplex aus.^[140] Dieser Komplex setzt sich von den Katalyseergebnissen der anderen dianionischen Liganden deutlich ab. Eine genaue Erklärung für dieses Phänomen wurde bisher nicht gefunden, es könnte aber an der quadratisch planaren Anordnung der Liganden liegen, die durch die Wasserstoffbrücken unterstützt wird.^[115]

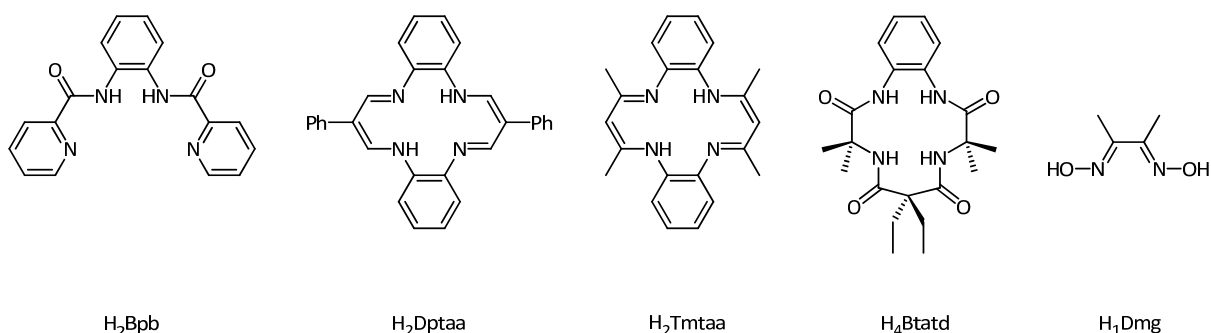


Abbildung 4.10: Erläuterung zu Tabelle 4.10.

Tabelle 4.10: Cobaltkomplexe mit tetradentater N_4^{2-} -Liganden als Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 2 Mol%.^[20]

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	[Co ^{II} (Bpb)]	63	57	36
2	[Co ^{II} (Dptaa)]	69	45	31
3	[Co ^{II} (Tmtaa)]	70	37	26
4	[Co ^{II} (Tpp)]	34	26	9
5	[Co ^{II} (Por)]	34	26	9
6	[Co ^{III} (Btatd*)]	54	17	9
7	[Co ^{II} (Pcs)]	28	32	9
8	[Co ^{II} (Pc)]	49	4	2
9	[Co ^{II} (Dmg) ₂]	82	74	68
10	[Co ^{II} (Salophen)]	100	91	91

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:50, n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Die unterschiedliche katalytische Aktivität der Chelate ist wahrscheinlich mit der unterschiedlichen Reaktivität gegenüber Kohlenmonoxid bzw. Sauerstoff begründbar. [Co^{II}(Salen)] bildet mit Sauerstoff 1:1-Addukte, wenn zusätzliche monodentate Liganden wie Pyridin in Lösung zugegen sind.^[141, 142] Des Weiteren sind ebenfalls die 2:1-Komplexe mit Sauerstoff als μ -Peroxo-Ligand häufig beobachtet worden.^[141, 142] Dagegen wurden die Reaktionen von Sauerstoff mit Cobalt(II)-Porphyrin- und Phthalocyaninkomplexen weitaus weniger intensiv erforscht. Diese können aber auch O₂-komplexe in der Zusammensetzung 1:1^[143-145] und 2:1^[146] formen. Der Vollständigkeit halber sei noch das von *Pobedinskii et al.*^[147] veröffentlichte Sauerstoffkomplex erwähnt, der in Abbildung 4.11 illustriert ist.

In erster Näherung kann davon ausgegangen werden, dass die Sauerstoffchemie der N₂O₂²⁻- und N₄²⁻-Chelatkomplexe recht ähnlich ist. Aufgrund des ausgeweiteten π -Elektronensystems sind die Phthalocyanin- und Porphyrinkomplexe bessere *Lewis*-Säuren und reagieren damit nicht so bereitwillig mit Disauerstoff wie [Co^{II}(Salen)].^[148]

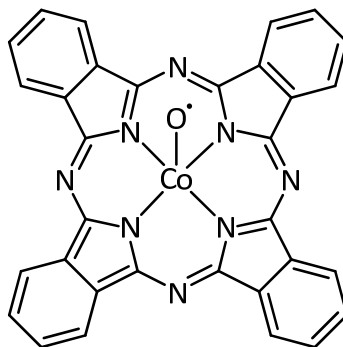
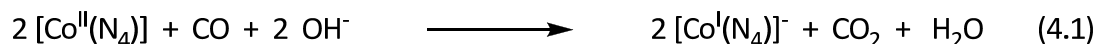


Abbildung 4.11: Das von *Pobedinskii et al.* postulierte Komplex [PcCoO].^[147]

Vermutlich ist das schlechtere Abschneiden der Komplexe aus Tabelle 4.10 eher mit der Reaktivität gegenüber Kohlenmonoxid verbunden. Wie schon die Arbeiten von *Costa*^[79, 113, 149-152] und *Nishinaga*^[153, 154] bewiesen haben, verläuft die Bildung von CO-Insertionsprodukten der Schiff-Basenkomplexe in alkoholischen Lösungen in Gegenwart von CO/O₂-Gemischen über die Oxidationszustände +2 und +3. Es tritt unter einer reinen CO-Atmosphäre keine Reduktion zu den Cobalt(I)-Verbindungen auf. Dagegen können Cobalmine (Co²⁺ in Verbindung mit N₄²⁻-Liganden, Gleichung 4.1) bei höheren pH-Werten als 8 zu Co(I)-Spezies reduziert werden.^[155]



Die Bereitwilligkeit der [Co(N₄)]-Komplexe in den Oxidationsstufen +2 und +3 mit Kohlenmonoxid zu reagieren unterscheidet sie von [Co^{II}(Salen)] und verwandten Komplexen.^[155]

4.3.4 Cobaltkomplexe mit tetradentaten $\text{N}_3\text{O}_1^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren

Das Bindeglied aus der Sicht der Ligandklassen zwischen den vorangegangenen N_4^{2-} -Liganden und den im nächsten Kapitel berichteten $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Schiff-Basen stellt die Klasse der $\text{N}_3\text{O}_1^{2-}$ -Chelate dar. Daher wurde die Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bapcb})]$ dargestellt.

Das Massenspektrum der nach der Literaturvorschrift^[156] hergestellten Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bapcb})]$ belegt das Vorliegen der abgebildeten Struktur (Abbildung 4.12). Allerdings kann auch das Fragment $[\text{Co}(\text{Bapcb})_2]^+$ nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung der Probe, die mittels Elementaranalyse festgestellt wurde, spricht eindeutig für die Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bapcb})]$. Es kann daher von der Koordination des Pyrrolstickstoffatoms an das Metall ausgegangen werden.

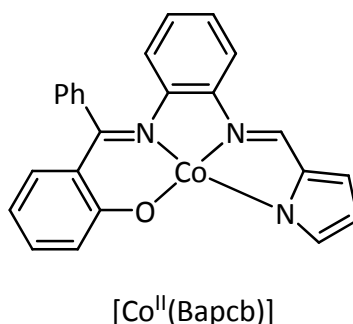


Abbildung 4.12: Erläuterung zu Tabelle 4.11.

Die Substitution in der α -Positionen des Salicylaldehydteils des Liganden ergibt sich aus der Darstellungsweise. Die Reaktion zwischen 2-Hydroxybenzophenon und 1,2-Phenylendiamin bleibt auf der Stufe des Monokondensationsproduktes stehen,^[157] so dass sich eine Kondensation mit Pyrrol-2-carbaldehyd anschließen kann.

Mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bapcb})]$ kann bei 2.0 Mol% Katalysatorkonzentration 70 % MPC gewonnen werden. Der Substratumsatz ist mit 86 % nicht vollständig. Die katalytische Aktivität der Verbindung ist zwischen die von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ einzuordnen.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

Tabelle 4.11: Cobaltkomplexe mit tetradentaten $N_3O_1^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 2 Mol%.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	[Co ^{II} (Bapcb)]	86	81	70
2	[Co ^{II} (Salen)]	95	73	69
3	[Co ^{II} (Salophen)]	100	91	91

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:50, n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

4.3.5 Cobaltkomplexe mit tetradentaten $N_2O_2^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren

Die vorliegende Tabelle dient als Übersicht und zeigt die Ergebnisse bei 0.5 Mol% Katalysatorkonzentration bei Verwendung von Cobalt-Schiffbasenkomplexen in der oxidativen Carbonylierung von Anilin. Die Diskussion der jeweilig auftretenden Effekte, die zur Verbesserung oder Rückgang an Umsatz, Selektivität und Ausbeute führen, soll gemeinsam mit den Ergebnissen der Tabelle 4.13 diskutiert werden.

Tabelle 4.12: Cobaltkomplexe mit tetradentaten $N_2O_2^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 0.5 Mol%.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	[Co ^{II} (Babhq)]	73	69	50
2	[Co ^{II} (Mabhq)]	66	74	49
3	[Co ^{II} (Salophen)]	65	64	42
4	[Co ^{II} (Salen)]	44	61	27
5	[Co ^{II} (Bpphen)]	29	69	20
6	[Co ^{II} (Salpryl)]	45	31	14

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:200, n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

Bei Einsatz von niedrigen Komplex-Konzentrationen werden keine vollständigen Umsätze erhalten und es geht ein relativ hoher Anteil Anilin unter Bildung von Polyanilin verloren. Entgegen der Erfahrungen aus der Redoxcarbonylierung kann $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ von den Bis-(8-hydroxychinolin)-basierten Katalysatoren (z. B. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$) übertroffen werden. Die höchste Selektivität innerhalb dieser Versuchsreihe weist das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$ mit 74 % auf.

Eine Vervierfachung der Katalysatormenge ermöglicht teilweise quantitative Umsätze bei Selektivitäten von über 90 % (Tabelle 4.13). Wie die Einträge 1 und 3 zeigen, kann durch Modifikation des Salengerüsts (Eintrag 7) die Aktivität der Komplexverbindungen dramatisch heraufgesetzt werden. Besondere Beachtung sollte zudem den Einträgen 6, 8 und 10 geschenkt werden. Das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})]$ stellt bei 2 Mol% einen hochselektiven Katalysator dar. Möglicherweise inhibiert $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})]$ die im Hintergrund ablaufende Autoxidation von Anilin.

Eintrag 8 untermauert die Aussagen von *Costa et al.*^[79] bezüglich Co(III)-Verbindungen. Es erscheint unerheblich, in welchem Oxidationszustand sich das chelatisierte Cobaltatom befindet, denn die Ergebnisse der Co(II)- und Co(III)-Komplexe unterscheiden sich marginal. Auch die Anzahl der freien Koordinationsstellen im Cobaltkomplex entscheidet über die Aktivität (Eintrag 10). Danach sind zwei freie Koordinationsstellen bevorzugt.

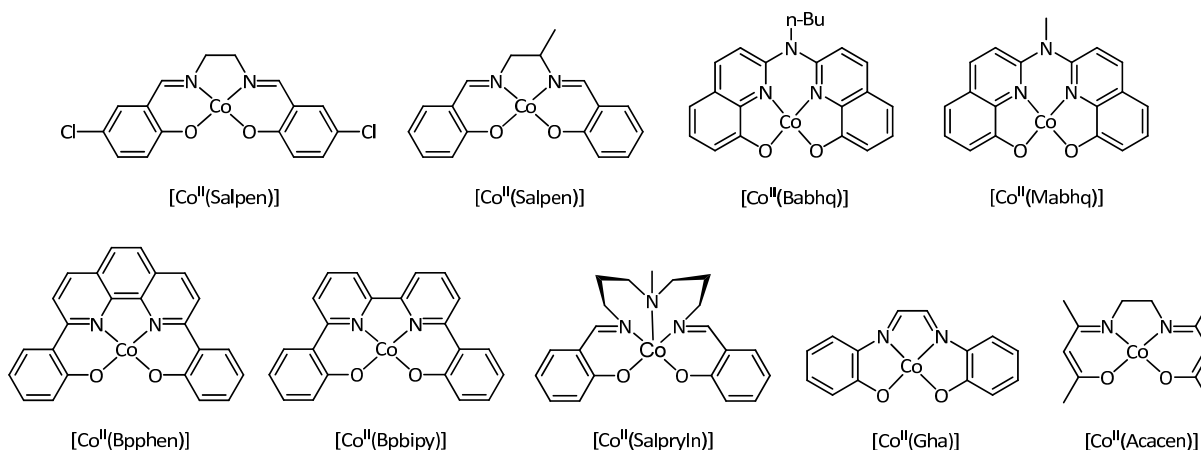


Abbildung 4.13: Erläuterung zu Tabelle 4.13.

Tabelle 4.13: Cobaltkomplexe mit tetradentaten $N_2O_2^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 2 Mol%.

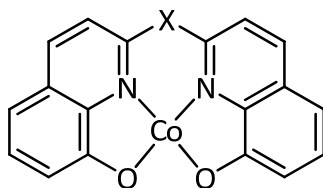
Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[Co^{II}(5-Cl-Salen)]$	100	93	93
2	$[Co^{II}(Salophen)]$	100	91	91
3	$[Co^{II}(Salpen)]$	92	95	87
4	$[Co^{II}(Babhq)]$	100	83	83
5	$[Co^{II}(Mabhq)]$	100	70	70
6	$[Co^{II}(Bpphen)]$	70	99	69
7	$[Co^{II}(Salen)]$	95	73	69
8	$[Co^{III}(Salen)]OAc$	93	73	68
9	$[Co^{II}(Bpbipy)]$	82	82	67
10	$[Co^{II}(Salpryln)]$	51	59	30
11	$[Co^{II}(Gha)]$	67	57	38
12	$[Co^{II}(Acacen)]$	65	31	20

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, $n_{Kat}/n_{AN} = 1:50$, $n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1$.
 Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

4.3.6 Cobaltkomplexe mit unterschiedlich verknüpften Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden als Katalysatoren

Mit den Komplexen $[Co^{II}(Mabhq)]$ und $[Co^{II}(Babhq)]$ konnten in den bisherigen Tests viel versprechende Ergebnisse gewonnen werden (Kapitel 4.3.5). Aufgrund dieser Ergebnisse wurden weitere Vertreter dieser Ligandklasse synthetisiert, deren 8-Hydroxychinolineinheiten durch folgende Gruppen verbunden werden: CH₂, C(Bu)₂, CO, NH und S (Abbildung 4.14).

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN



mit X = CH₂ Mbhq, N-C₄H₉ Babhq, N-CH₃ Mabhq,
NH Abhq, S Tbhq, CO Cbhq, Nbhq C(*n*-Bu)₂

Abbildung 4.14: Erläuterung zu Tabelle 4.14.

Tabelle 4.14: Cobaltkomplexe mit unterschiedlich verknüpften Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden als Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 0.5 Mol% Kat.

Eintrag	Substituent X =	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	<i>N</i> -Bu	73	69	50
2	<i>N</i> -Me	66	74	49
3	<i>N</i> -H	68	51	35
4	C=O	50	68	34
5	S	61	51	31
6	C(<i>n</i> Bu) ₂	55	55	30
7	CH ₂	51	39	20
8	[Co ^{II} (Salophen)]	65	64	42
9	[Co ^{II} (Salen)]	44	61	27

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:200, n_{MeOH}/n_{NB} = 29:1.
Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Zu den selektivsten und umsatzstärksten Katalysatoren bei einer Konzentration von 0.5 Mol% gehören, wie in der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol, die NR-verbrückten Bis-(8-hydroxychinolin)-Komplexe (R = Me, *n*-Bu). Der Alkylrest R hat nur einen geringen Einfluss auf die Katalyseergebnisse. Die in den Einträgen 3 bis 7 gelisteten Verbindungen besitzen eine geringere Aktivität.

Ein interessanter Trend kann bei näherer Betrachtung der Stickstoff-verbrückten Bis-(8-hydroxychinolin)-Komplexe festgehalten werden. Je geringer der +I-Effekt des Substituenten *N*-Bu > *N*-Me > *N*-H ist, desto geringer ist die Ausbeute an Carbamat.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

Bei näherer Betrachtung der Einträge 5 und 7 scheint die Oxidationsempfindlichkeit des Liganden starken Einfluss auf das Katalyseergebnis zu nehmen. Die Komplexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})]$ tragen im Liganden potentiell oxidierbare Brückenkopf-Atome. Das Produkt der Oxidation des N_2O_2 -Liganden H_2Mbhq ist H_2Cbhq . Letzterer entsteht unter basischen Bedingungen durch Reaktion mit Sauerstoff.^[81]

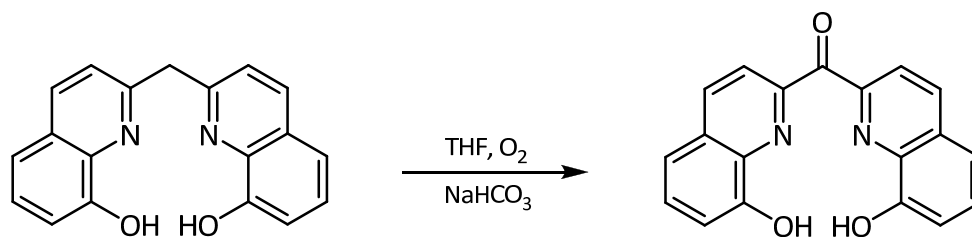


Abbildung 4.15: Oxidation des Mbhq-Liganden.^[81]

Um zu testen, ob die von *Deraeve* berichtete Oxidation bei Einsatz des $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ als Katalysator der oxidativen Carbonylierung stattfindet, wurde das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})]$ dargestellt. Da aber bei Vergleich der Einträge 4 und 7 für das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})]$ eine höhere Aktivität festzustellen ist, kann die von *Deraeve* beschriebene Oxidation des Liganden nicht die Erklärung für die mäßige Aktivität von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ sein. Kristallstrukturen der Verbindungen belegen, dass in Gegenwart von Sauerstoff die radikalische Dimerisierung des Liganden über das Brückenkopf-C-Atom eintritt.

Daher wurde noch ein zusätzlicher literaturunbekannter Ligand in Zusammenarbeit mit *Harrer* synthetisiert. Dieser sollte zum einen den Schutz vor Oxidation gewährleisten, aber auch die Löslichkeit der Komplexverbindung steigern. In einer mehrstufigen Synthese wurden anstelle der Methylenprotonen *n*-Butylgruppen an dem verbrückenden Kohlenstoffatom des H_2Mbhq verankert. Das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})]$ stellt im Vergleich zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ auch den aktiveren Katalysator dar. Jedoch setzt auch dieser Komplex nicht mehr Substrat um. Die *n*-Butylgruppen, die den Liganden vor Oxidation oder Dimerisierung schützen sollen, scheinen die Substratinteraktion mit O₂ und Anilin zu behindern. Dieses Phänomen ist auch

von Salen-Derivaten bekannt, die durch Substitution der Protonen der Ethylenbrücke mit Methyl oder Phenylgruppen nur noch sehr langsam mit Sauerstoff reagieren.^[80]

Das schlechtere Ergebnis von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})]$ im Vergleich zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})]$ (vgl. Eintrag 1) könnte durch den -I/-M-Effekt der Carbonylgruppe hervorgerufen werden. Andererseits muss auch die Reaktion zwischen Anilin und der Ligandfunktionalität in Betracht gezogen werden. Eigene Versuche demonstrieren, dass primäre aliphatische Amine mit dem Carbonylgruppe des Liganden reagieren und sich die entsprechenden Schiff-Basen bilden. Diese sondierenden Versuche sind in Kapitel 5 beschrieben.

4.3.7 Einfluss der sterischen Konformation am Zentralatom auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren

Die Ergebnisse der Redoxcarbonylierung belegen, dass die besten Resultate mit quadratisch planaren Schiff-Basenkomplexen erhalten werden können. Infolgedessen zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Komplexgeometrie der Cobaltverbindungen. Andeutungsweise hat auch schon der Vergleich von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salimin})]$ als Katalysatoren der oxidativen Carbonylierung demonstriert, dass die quadratisch planaren Komplexe zu den bevorzugten Katalysatortypen gehören. In dieser Versuchsreihe soll eingehender der Einfluss der Stereokonfiguration der Koordinationsverbindungen untersucht werden. Dazu wurde in dieser Versuchsreihe die Spacereinheit X zwischen den N-Donoratomen des Salen-Liganden kontinuierlich um weitere Methylengruppen erweitert.

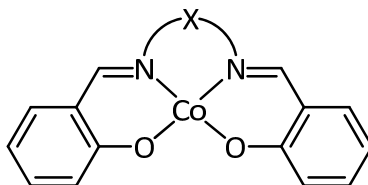


Abbildung 4.16: Erläuterung zu Tabelle 4.15.

Tabelle 4.15: Einfluss der Komplexgeometrie auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 0.5 Mol%.

Eintrag	n in (CH ₂) _n	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	2	95	73	69
2	3	90	57	51
3	4	89	63	56
4	6	55	29	16

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:50, n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Die Verlängerung der Spacereinheit X um ein bzw. zwei Kohlenstoffatome generiert unselektivere Cobaltkatalysatoren, deren Umsatz aber annähernd gleich bleibt (Eintrag 1 bis 3). Noch drastischer ausgeprägt ist dieser Effekt für n = 6 (Eintrag 4). Die erhöhte Flexibilität des Liganden führt zu einer veränderten Komplexgeometrie und damit auch zu einem unselektiveren Verlauf der Reaktion.

Bekannterweise ist die Stereochemie der Cobaltkomplexe mit tetradentaten Schiff-Basenliganden von der Größe des gebildeten Chelatringes abhängig.^[82, 83] Während in [Co^{II}(Salen)] das Kation quadratisch planar vom Liganden umgeben wird, treten bei dem höheren Homologen (n = 3, *n*-Propylen) schon leichte Abweichungen von der planaren Konfiguration des Zentralatoms auf. Das *n*-Butylen-Derivat wird am besten als tetraedrisch verzerrter Komplex beschrieben.^[82, 83] Durch weitere Verlängerung der Brücke wird schließlich erreicht, das Cobalt tetraedrisch koordiniert ist (n = 6). An einem planaren d⁷Co²⁺ *low-spin*-Komplex (S = ½) entsteht ein tetraedrischer d⁷Co²⁺ *high-spin*-Komplex (S = 3/2) mit einer anderen oder fehlenden Reaktivität gegenüber Disauerstoff.

Daran anknüpfend wurde in dieser Arbeit erstmalig das [Co^{II}(*N*-Me-Salan)] synthetisiert, als Katalysator der oxidativen Carbonylierung von Anilin eingesetzt sowie die Molekülstruktur (siehe Kapitel 5 oder Abbildung 4.17) von dessen Bispyridinaddukt [Co^{II}(*N*-Me-Salan)(py)₂] ermittelt.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

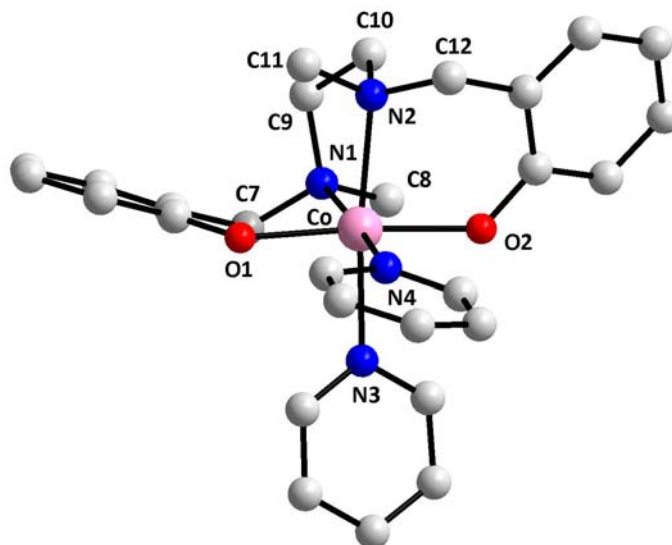


Abbildung 4.17: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Me-Salen})(\text{py})_2]$.

Die für die Cobalt(II)-Schiffbasenkomplexe typische *trans*-Anordnung^[82, 83] des Liganden wird in der Kristallstruktur des Bispyridinadduktes aufgegeben und die β -*cis*-Anordnung favorisiert (Abbildung 4.17). Es resultiert ein oktaedrischer Komplex, in dem der azyklische Ligand nicht mehr in der äquatorialen Ebene angeordnet ist. Dementsprechend können die freien Koordinationsstellen im Komplex auch *cis* zueinander stehen. Die flexible Anordnung des Liganden ist mit einer verminderten katalytischen Aktivität des Komplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Me-Salen})]$ verknüpft (Tabelle 4.16). *Bolzacchini et al.*^[78] postulieren, dass *cis*-ständige freie Koordinationsstellen zu der vermehrten Bildung des Nebenproduktes Azobenzol beitragen.

Tabelle 4.16: Einfluss der Flexibilität des Chelatliganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 0.5 Mol% Kat.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$	95	73	69
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Me-Salen})]$	69	55	38

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:50, n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

Ein weiteres Argument bezüglich des schlechten Abschneidens des $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Me-Salan})]$ ist (Eintrag 2), dass *N*-Me-Salan im Gegensatz zu NH-Salan durch Sauerstoff nicht zu dem aktiveren Salen oxidiert wird.^[158]

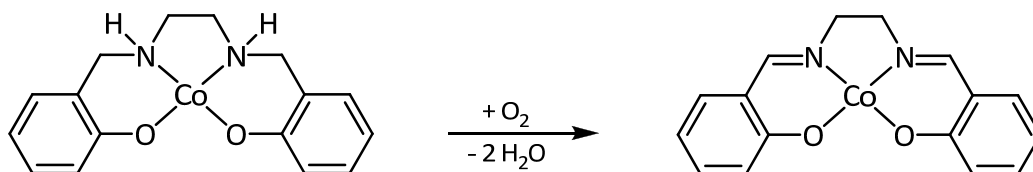


Abbildung 4.18: Die Oxidation von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{Salan})]$ zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$.^[158]

4.3.8 Einfluss der Diaminobrückenfunktion der Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren

Aufbauend auf den Ergebnissen des vorangegangenen Kapitels sollen Komplexe mit unterschiedlichen Diaminspacern untersucht werden, die sich aber vor allem von 1,2-Ethylen- sowie 1,2-Phenyldiamin ableiten. Eine Übersicht bietet Abbildung 4.19.

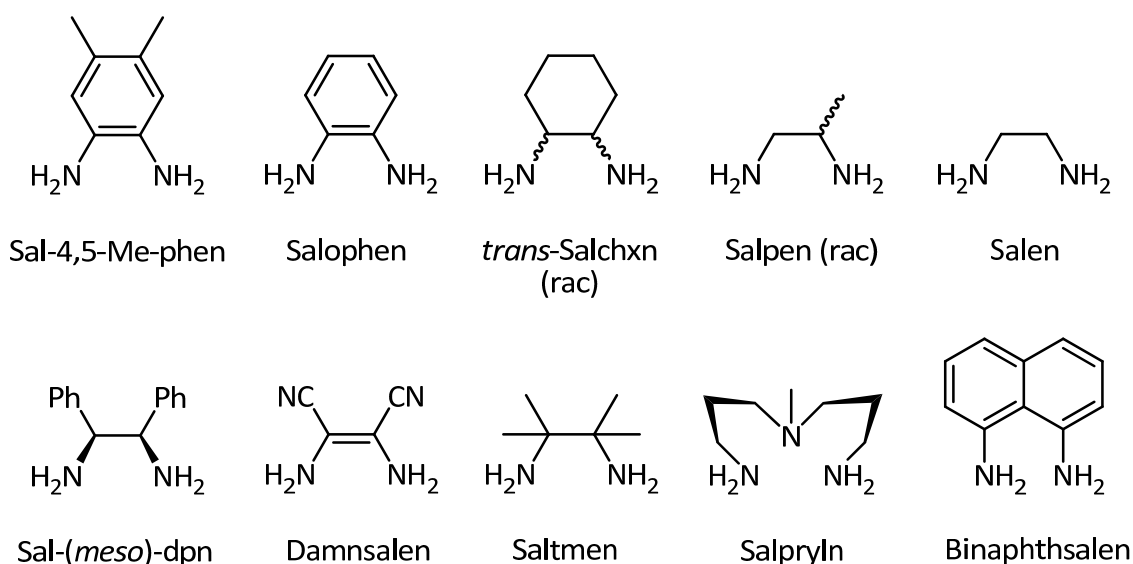


Abbildung 4.19: Erläuterung zu Tabelle 4.17

Tabelle 4.17: Einfluss des Diaminspacers der Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 0.5 Mol%.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	[Co ^{II} (Sal-4,5-Me-phen)]	73	66	48
2	[Co ^{II} (Salophen)]	65	64	42
3	[Co ^{II} (Salpen)]	57	72	41
4	[Co ^{II} (Salchxn)]	55	60	33
5	[Co ^{II} (Salen)]	44	61	27
6	[Co ^{II} (Sal-(<i>meso</i>)-dpn)]	52	48	25
7	[Co ^{II} (Damnsalen)]	45	44	20
8	[Co ^{II} (Saltmen)]	32	47	15
9	[Co ^{II} (Salpryln)]	45	31	14
10	[Co ^{II} (Binaphthsalen)]	24	30	8

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:200, n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Die Ergebnisse der Tabelle 4.17 werden von zwei Faktoren beeinflusst. Einerseits sind die Katalyseergebnisse von der Stabilität der Liganden abhängig. Diese kann durch ein 1,2-Phenylendiaminrückgrat – planar, konjugiert und mit +M-Effekt ausgestattet –erheblich gesteigert werden.^[131, 159] Dementsprechend können für [Co^{II}(Sal-4,5-Me-phen)] und [Co^{II}(Salophen)] die höchsten Carbamatausbeuten der Versuchsreihe festgestellt werden. Ein ähnlicher Effekt kann durch die Substitution der Kohlenstoffatome des Diaminspacers der Salen-Liganden erreicht werden. Das [Co^{II}(Salpen)] (Eintrag 3) besitzt eine höhere Aktivität als die Ausgangsverbindung [Co^{II}(Salen)] (Eintrag 5).

[Co^{II}(Salchxn)] kann als zweifach substituiertes Derivat angesehen werden. In diesem Fall scheint die erhöhte Stabilität des Liganden gegenüber Sauerstoff weniger zum Tragen zu kommen. Vielmehr wird hier ein zweiter, gegenläufiger Effekt beobachtet, der für [Co^{II}(Sal-(*meso*)-dpn)] oder [Co^{II}(Saltmen)] noch ausgeprägter ist. Aufgrund sterischer Faktoren kommt es zu abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Ligand und Substrat. Die Gruppen von *Bresciani*,^[84] *Calligaris*^[80] und *Hirotsu*^[85] berichteten, dass die

Sauerstoffaufnahme der Komplexe mit in der Brücke verzweigten Salen-Liganden wegen sterischer Wechselwirkungen viel langsamer erfolgt als das mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ geschieht.

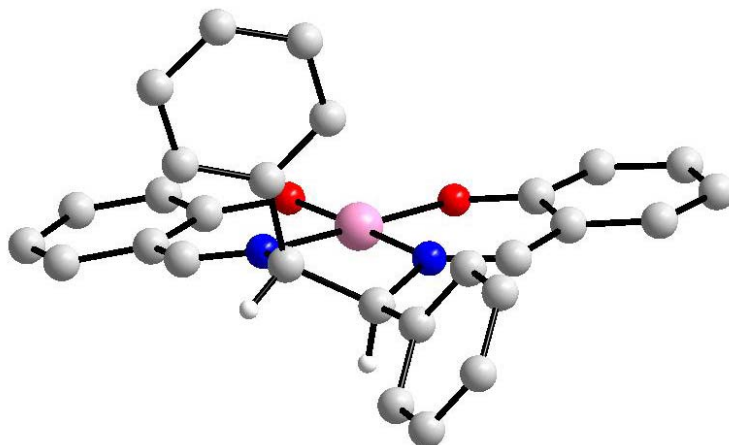


Abbildung 4.20: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Sal}-(\text{meso})\text{-dnp})(\text{N-Melmd})_2]\text{ClO}_4$ (mit N-Melmd = 1-Methylimidazol). Die axialen Liganden und das Perchlorat-Anion sind wegen der Übersichtlichkeit ausgespart.^[85]

Die Molekülstruktur des $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Sal}-(\text{meso})\text{-dnp})(\text{N-Melmd})_2]\text{ClO}_4$ demonstriert nochmals deutlich, dass es zu sterischen Wechselwirkungen zwischen einer Phenylgruppe des Diaminrückgrates und den Substraten Anilin bzw. O_2 kommen kann. Wesentlich ausgeprägter ist dieser Effekt noch bei $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Saltmen})]$ (Einträge 6 und 8).

In diese Reihe passt das Katalyseergebnis von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{SalpryIn})]$ (Eintrag 9). Der Ligand besetzt fünf Koordinationsstellen des Cobaltions, so dass für die Interaktion mit Substrat effektiv nur eine Koordinationsstelle zur Verfügung steht. Es wird mit diesem Katalysator genauso viel Edukt wie mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ umgesetzt, jedoch wird eine um 50 % geringere Selektivität beobachtet.

Der Ligand des Komplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Damnsalen})]$ verfügt über ein durchkonjugiertes π -System (vgl. Salophen). Die Verbindung ist damit strukturell zwischen $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ anzusiedeln. Sie stellt sozusagen das „missing link“ dar. Das entsprechende Ethendiamin ist synthetisch nicht zugänglich, so dass in der Darstellung des Liganden auf das Diaminomalonitril zurückgegriffen werden musste.

Das resultierende Katalyseergebnis der Redoxcarbonylierung fällt ernüchternd aus (Eintrag 7). Vermutlich üben die zwei inkorporierten Cyanogruppen aufgrund ihrer

elektronenziehenden Natur (vgl. Eintrag 1 und 2 dazu) oder wegen ihrer Hydrolyseunbeständigkeit einen negativen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators aus. Beispielsweise können durch die Hydrolyse der Cyanogruppen Carbonsäurefunktionen generiert werden.^[86] Im Kapitel 4.2.3 wurde gezeigt, dass ein Säurezusatz sich nachteilig auf die Erzeugung von Carbamaten mittels oxidativer Carbonylierung auswirkt.

4.3.9 Einfluss des α -Substituenten R^1 der Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren

Die Salen- und Salophen-Liganden können durch Einbindung substituierter Diamine derivatisiert werden. Eine weitere Möglichkeit der Derivatisierung bietet die Verwendung von Ketonen als Startmaterialien der Schiff-Basenkondensation. Damit werden die Liganden zugänglich, die in der α -Position (C7) mit R^1 substituiert sind (Abbildung 4.21). Es wurde auf Ketone mit $R^1 = \text{Me}$, Ph zurückgegriffen. Das Leitmotiv dieser Versuchsreihe ist der Schutz der Imino-Funktionalität, die durch den sterischen Anspruch der R^1 -Substituenten schwerer von Nukleophilen angreifbar und somit auch schwerer hydrolysierbar sein sollte.

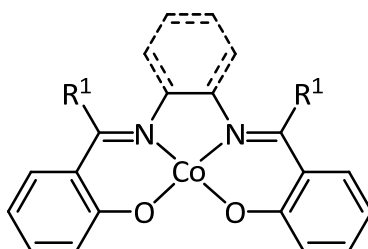


Abbildung 4.21: α -Substituent R^1 , vgl. Tabelle 4.18 und Tabelle 4.19.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

Tabelle 4.18: Einfluss der α -Position des Salen-Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 0.5 Mol% Kat.

Eintrag	R ¹	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	H	44	61	27
2	Me	67	64	43
3	Ph	64	56	36

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:200, n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Der Austausch des Azomethinprotons gegen einen Rest R¹ hat den Leistungsanstieg der Salen-Katalysatoren zur Folge. Dabei ist dieser Effekt für R¹ = Me wesentlich ausgeprägter als für R¹ = Ph. In beiden Fällen kann ein Selektivitätsanstieg beobachtet werden, der bei Eintrag 2 (R¹ = Me) von einem leichten Umsatzplus begleitet ist. Das [Co^{II}(α -Me-Salen)] ist nach Tabelle 4.18 der aktivste Katalysator dieser Testreihe. Ein Grund könnte sein, dass dieser von den drei Derivaten der hydrolysestabilste Komplex ist. Zwar kann die Leistung der Salen-basierten Katalysatoren durch die Substitution der α -Position verbessert werden, so reichen die Resultate aber nicht gänzlich an die Werte des besten Salophen-Katalysators heran (Tabelle 4.19).

Tabelle 4.19: Einfluss der α -Position des Salophen-Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 0.5 Mol% Kat.

Eintrag	R ¹	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	H	65	64	42
2	Me	83	61	51
3	Ph	75	59	44

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:200, n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Ähnliche Trends lassen sich für die substituierten Salophen-Katalysatoren ermitteln. Während der unsubstituierte Cobaltkomplex (Eintrag 1) die schlechtesten Werte liefert, generiert man durch Austausch des Azomethinprotons gegen eine Methylgruppe einen

weitaus aktiveren Katalysator. Im Vergleich zu dem Salen-Analogon ist der positive Effekt, welcher von einer Phenylgruppe in der α -Position des Liganden ausgeht, nur wenig ausgeprägt. Der Unterschied zwischen beiden Verbindungen bezüglich der Ausbeute beträgt gerade einmal zwei Prozent.

Bei Betrachtung der Kristallstruktur des Pyridinadduktes $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$ wird klar, dass das Cobaltatom aufgrund sterischer Wechselwirkungen nicht mehr quadratisch planar von dem Liganden umgeben wird (Abbildung 4.22). Es tritt deutlich aus der N_2O_2 -Ligandenebene heraus. Das in der Katalyse eingesetzte Anilin dürfte ähnlich wie das in Abbildung 3.29 beschriebene Pyridin einen *doming*-Effekt hervorrufen.

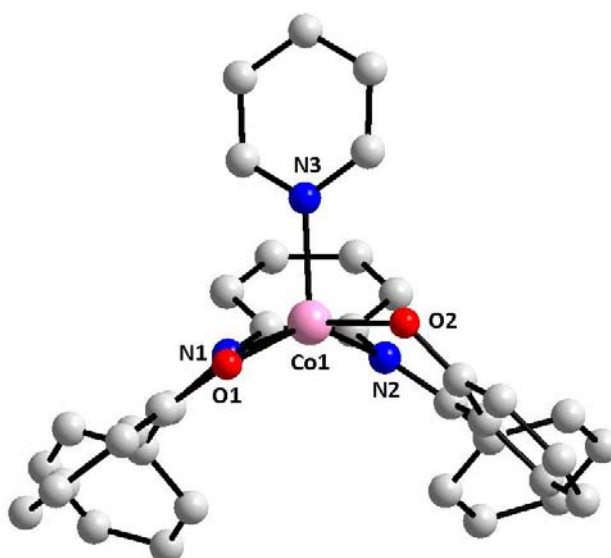


Abbildung 4.22: Die Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$.

Die Verzerrung bewirkt, dass der Ligand weder planar ist noch über ein perfekt durchkonjugiertes π -System verfügt. Dies sind Faktoren, die sich indirekt negativ auf das Katalyseergebnis auswirken.

4.3.10 Einfluss der Substituenten an der Salicylaldehydeinheit des Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren

Nachdem in den vorigen Kapiteln Cobaltkomplexe als Katalysatoren eingesetzt wurden, deren Liganden in der α -Position substituiert bzw. unterschiedliche Diaminspacer inkorporiert waren, sollte nun der Einfluss durch Substitution des Salicylaldehydteils untersucht werden. Die betroffenen Positionen, in denen die Substitution erfolgen kann, zeigt Abbildung 4.24 und sind mit den Zahlen 3 bis 6 gekennzeichnet.

Bozacchini et al.^[78] verwendeten substituierte Aniline als Substrate der oxidativen Carbonylierung mittels $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$. Sie konnten einen Zusammenhang zwischen dem *Hammett*-Parameter σ und dem Umsatz feststellen. Daraus wurde abgeleitet, dass im Übergangszustand Kohlenmonoxid in die Co-N-Bindung eines anionisch gebundenen Anilidoliganden insertiert. Da die Cobaltverbindungen als Katalysatoren der Redoxcarbonylierung bislang unbekannt waren, existieren keine vergleichbaren Untersuchungen. Die Arbeit von *Bolzacchini* war der Anlass, anstelle von substituierten Nitro- und Anilinoderivaten ringsubstituierte Liganden bzw. deren Cobaltkomplexe einzusetzen. Auch *Tomajla*^[160] konnte für die Oxidation von Phenolen einen Zusammenhang mit σ herausarbeiten (Abbildung 4.23).

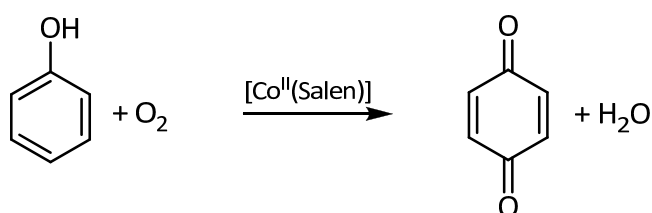


Abbildung 4.23: Oxidation von Phenol mit O_2 durch Cobaltkatalyse.^[160]

In diesem Zusammenhang können noch weitere Publikationen mit anderen chelatisierten 3d-Metallen in der Literatur gefunden werden. Zu nennen sind beispielsweise Eisen-^[161] bzw. Mangan-katalysierte^[162] Oxidationsreaktionen von Sulfiden oder die Oxidation von Anilin durch Chrom-Salenkomplexe zu Oligoanilin.^[163]

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

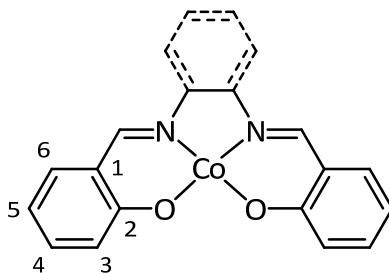


Abbildung 4.24: Erläuterung zu Tabelle 4.20.

Tabelle 4.20: Einfluss durch Substitution an der Salicylaldehydeinheit des Salophen-Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren in der oxidativen Carbonylierung bei 0.5 Mol%.

Eintrag	Substituent	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	5-F	78	83	65
2	5-Me	73	70	51
3	5-OMe	69	70	48
4	5-H	65	64	42
5	5-Br*	59	66	39
6	5-CF ₃	59	66	39
7	5-Cl*	59	61	36
8	3,5- <i>t</i> Bu	47	40	19
9	3,5-Br	75	16	12

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:200, n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

* Mittelwert aus mindestens 8 Autoklavenreaktionen, da hohe Schwankungsbreiten auftraten.

Die Auftragung der *Hammett*-Parameter σ gegen den Umsatz (ebenso Selektivität, Ausbeute) nach der Methode von *Bolzacchini* ergab keine sinnvollen Resultate. Daher wird hier zur Interpretation der Ergebnisse eine Aufteilung der Substituenten bezüglich deren Wirkung auf das chelatisierte Cobaltatom in zwei Klassen erfolgen.

Der ersten Gruppe werden die elektronenreichen Salophen-Komplexe (Eintrag 2 und 3) zugeordnet. Zweiwertiges Cobalt kann in elektronenreichen Salophen-Komplexen von molekularen Sauerstoff schneller zu dreiwertigem oxidiert werden.^[89]

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

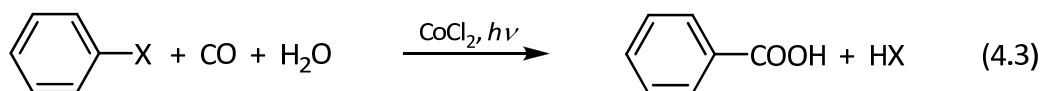
Der andere Effekt betrifft die Langlebigkeit der Komplexe, welche durch Inkorporation elektronenziehender Gruppen heraufgesetzt werden kann.^[131] Dieser Punkt ist nicht ganz unwichtig, denn der Ligandbaustein Salicylaldehyd gehört zur Familie der Phenole, welche mit Hilfe von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ und Sauerstoff zu Chinonen oxidiert werden können (Abbildung 4.23).^[160, 164]

Bei näherer Betrachtung der Tabelle 4.20 scheinen beide Faktoren ins Gewicht zu fallen. Das beste Resultat wird mit $[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-F-Salophen})]$ erhalten (Eintrag 1) und kann wohl darauf zurückgeführt werden, dass nur wenig Katalysator durch die oxidative Zersetzung zerstört wird. Auch mit den elektronenreicheren Komplexen $[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-Me-Salophen})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-OMe-Salophen})]$ können noch etwas bessere Werte als mit der unsubstituierten Cobaltverbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ erzielt werden. Hier scheint die schnellere Oxidation von Co^{2+} zu Co^{3+} ^[89] die Aktivität der Komplexe heraufzusetzen.

Besondere Probleme bereiteten die Brom- und Chlor-substituierten Komplexe, da deren katalytische Messergebnisse teilweise erheblichen Schwankungen unterlagen. Daher sind deren Einträge in Tabelle 4.20 Durchschnittswerte aus mindestens acht Autoklavenversuchen. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist diese ungewöhnliche Beobachtung auf eine Reaktion des Cobalt(II)-Zentrums mit den C-Br- bzw. C-Cl-Bindungen zurück zu führen. Eine bekannte Eigenschaft des $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ ist es, mit halogenierten Substanzen zu reagieren (Gleichung 4.2; mit $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$; $\text{R} = 4\text{-Cyanobenzyl}$; $\text{L} = \text{Pyridin}, \text{Triphenylphosphin}$).^[108, 109]



Des Weiteren ist bekannt, dass Cobalt(II)-Salze mit Kohlenmonoxid und halogenierten Benzolderivaten zu den entsprechenden Benzoesäuren reagieren (Gleichung 4.3).^[165]



Vor dem Hintergrund dieser Literatur deutet alles darauf hin, dass die mit C-X-Bindungen ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) der Salophen-Komplexe während der Carbonylierungsreaktion aktiviert werden.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

Die Folgechemie konnte bisher nicht geklärt werden, jedoch liegen wohl verschiedene Cobaltverbindungen in Lösung vor und es werden daher abweichende Resultate erzielt.

Die Komplexe mit 3,5-disubstituierten Ligandgerüst sind ebenfalls keine guten Katalysatoren. Im Falle des $[\text{Co}^{\text{II}}(3,5\text{-}t\text{Bu-Salophen})]$ verhindern die sterisch anspruchsvollen Gruppen eine effiziente Wechselwirkung mit dem Substrat Sauerstoff,^[89] so dass am Ende weniger Carbamat erhalten wird.

Tabelle 4.21: Einfluss durch Substitution an der Salicylaldehydeinheit des Salen-Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren in der oxidativen Carbonylierung bei 0.5 Mol%.

Eintrag	Substituent	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	5-Cl	84	80	67
2	5-Me	71	79	56
3	5-F	66	68	45
4	5-CF ₃	59	56	33
5	5-Br*	49	61	30
6	5-H	44	61	27
7	5-OMe	31	71	22

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:200, n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

* Mittelwert aus mindestens 8 Autoklavenreaktionen, da hohe Schwankungsbreiten auftraten.

Im Gegensatz zu den Salophen-Katalysatoren fällt die Interpretation der Tabelle 4.21 ungleich schwerer. Ein Chloratom, welches in *para*-Position zu den koordinierenden Sauerstoffhaftatomen sitzt, erhöht die Aktivität der Cobalt-Salenverbindung erheblich. Im Vergleich zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ (Eintrag 6) wird der Umsatz verdoppelt sowie die Selektivität um knapp 20 Prozentpunkte gesteigert. Das $[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-Cl-Salen})]$ ist der aktivste Katalysator bei 0.5 Mol% Katalysatorkonzentration, während der korrespondierende Salophen-Katalysator eine keine reproduzierbare und zudem mäßige Aktivität aufweist. Besonders auffällig ist die Tatsache, dass die Aktivierung für Halogen-Kohlenstoffbindungen nur im Falle des Bromo-Salenderivates auftritt (Eintrag 5).

Interessanterweise sind mit den elektronenschiebenden Substituenten CH_3 und OCH_3 unterschiedliche Aktivitäten verknüpft. Während durch Methylsubstitution ein wesentlich aktiverer Katalysator als das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ generiert wird (vgl. Eintrag 6), was sicherlich auch mit der schnelleren Oxidation zu $\text{Co}(\text{III})$ zusammenhängt, ist der methoxysubstituierte Katalysator der schlechteste in dieser Testreihe. Es könnte durchaus sein, dass letzterer schneller der Ligand-Autoxidation erliegt und abgebaut wird. Dagegen sind die entsprechenden Salophen-Katalysatoren (Me , OMe) hoch aktive Verbindungen.

Die Einführung von -I-Substituenten (F , CF_3) im Salen-Liganden bewirkt, dass im Vergleich zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ mehr Substrat umgesetzt wird. Das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{F-Salen})]$ ist zudem die selektivste aller drei Verbindungen (H , F , CF_3). Es macht sich wahrscheinlich wiederum die gesteigerte Resistenz gegenüber dem oxidativen Abbau bemerkbar sowie der ausgeprägte +M-Effekt, speziell des Fluorsubstituenten, der sich günstig auf die O_2 -Aufnahme auswirken könnte.

Sämtliche Versuche, durch Substitution die Salen-basierten Katalysatoren in aktivere Katalysatoren zu generieren, waren bis auf Eintrag 7 (OCH_3) erfolgreich. Leider konnte auch hier (vgl. dazu Salophen) keine sinnvolle Korrelation zwischen dem *Hammett*-Parameter und dem Umsatz (Selektivität, Ausbeute) von Anilin erfolgen. Insgesamt scheint die Aktivität der Katalysatoren von einem diffizilen Zusammenspiel aus Hydrolysebeständigkeit, oxidativen Abbau des Liganden und Begünstigung der Wechselwirkung mit Sauerstoff zu bestehen.

Die bisherigen Substituenten befanden sich allesamt in der *para*-Position zu dem Sauerstoffhaftatom des Chelatliganden. Um den Einfluss der Position des Substituenten im C6-ring näher zu ergründen, wurden in einer weiteren Testreihe verschiedene Chloroderivate untersucht.

Die Variation der Cl-Position im Salicylaldehydring hat einen dramatischen Einfluss auf alle in Tabelle 4.22 dargestellten Parameter. Umsatz, Selektivität und Ausbeute nehmen in der Reihenfolge *para* > *meta* > *ortho* ab. Im Falle des *ortho*-substituierten Derivates spielen sterische Gründe eine große Rolle.

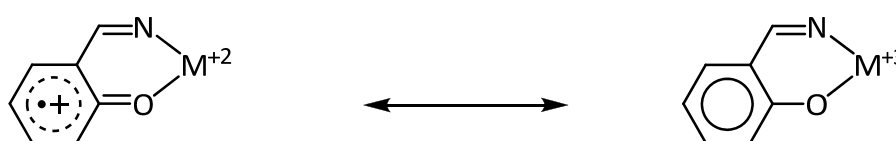
Tabelle 4.22: Einfluss der chlosubstituierten Position des Salicylaldehydringes des Salen-Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren in der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 0.5 Mol%.

Eintrag	Substituent	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	5-Cl	84	80	67
2	4-Cl	51	55	28
3	3-Cl	44	20	9
4	3,5-Cl	50	26	13

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:200, n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Huber *et al.*^[89] haben aufgezeigt, dass *ortho*-substituierte Derivate des [Co^{II}(Salen)] eine geringere Neigung als [Co^{II}(Salen)] zeigen, mit Sauerstoff zu reagieren. Dieser Effekt scheint dominierend zu sein, da bei Verwendung des 3,5-disubstituierten Derivates [Co^{II}(3,5-Cl-Salen)] ein ähnliches Ergebnis wie mit [Co^{II}(3-Cl-Salen)] erzielt wird.

Ein Erklärungsversuch für den ausgeprägten Effekt, welcher besonders bei Einsatz von [Co^{II}(5-Cl-Salen)] als Katalysator beobachtet wird, könnte die Stabilisierung von ligandzentrierten Radikalen sein. In den letzten Jahren sind immer mehr Artikel erschienen, die sich mit dem Phänomen der Valenztautomerie beschäftigen. Bevorzugt untersuchte Metalle sind Eisen,^[166] Nickel^[167] und Mangan.^[168]

**Abbildung 4.25:** Schematische Darstellung der Valenztautomerie in Schiff-Basenkomplexen.

Wenn solche ligandzentrierten Radikale während der Katalyse auftreten, dann erfahren sie im Besonderen durch geeignete Substituenten in der *para*- und *ortho*-Stellung Stabilisierung (Abbildung 4.26). Die *meta*-Position trägt nach Abbildung 4.26 nicht zur Stabilisierung der Radikale bei.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

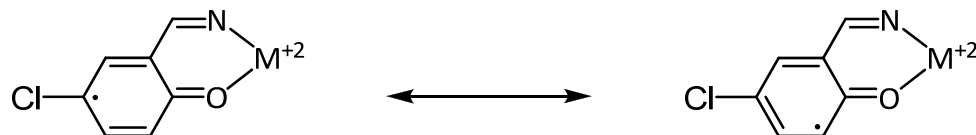


Abbildung 4.26: Darstellung der Grenzformeln eines ligandenzentrierten Radikals in Schiff-Basenkomplexen.

Falls die ligandenzentrierten Radikale mit Sauerstoff reagieren, dann ist der oxidative Abbau des Komplexes vorprogrammiert. Dies scheint mit dem Chlorosubstituenten in *para*-Position weitestgehend verhindert zu werden. Demnach müsste auch die Ausdehnung des π -Systems des Liganden zu verbesserten Katalyseresultaten führen (vgl. hierzu π -System des Salen und Salophen).

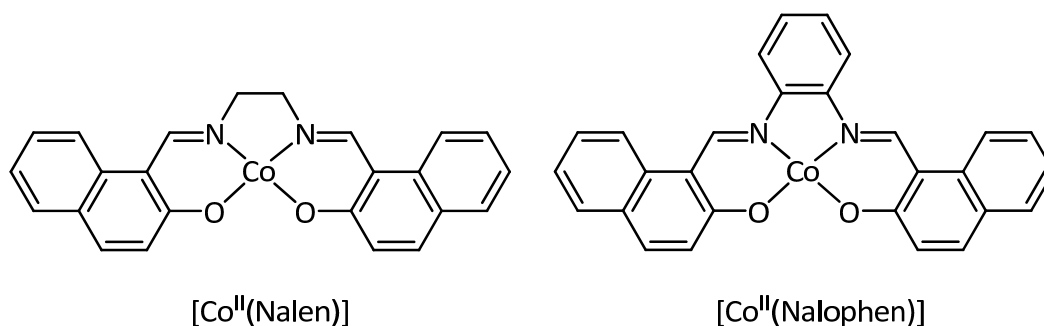


Abbildung 4.27: Erläuterung zu Tabelle 4.23.

Tabelle 4.23: Einfluss durch Austausch der Salicylaldehyd- gegen eine Naphthyleinheit der Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren in der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 0.5 Mol%.^[39]

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	[Co ^{II} (Salophen)]	65	64	42
2	[Co ^{II} (Nalophen)]	69	61	42
3	[Co ^{II} (Salen)]	44	61	27
4	[Co ^{II} (Nalen)]	59	69	41

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:200, n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Tatsächlich ergibt der Vergleich, bei einer Katalysatorkonzentration von 0.5 Mol%, zwischen $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nalen})]$, dass der Komplex, dessen Ligand über ein ausgedehnteres π -Elektronensystem verfügt, weitaus aktiver ist (Tabelle 4.23). Es werden hier Werte erreicht, die mit denen des $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ vergleichbar sind. Allerdings scheint die Erweiterung des π -Systems bei dem Salophen-Liganden keine bemerkenswerte Auswirkung zu haben, da hier Ausbeute, Selektivität und Umsatz nahezu unverändert bleiben (Eintrag 1 und 2). Offensichtlich reicht das über ganzen Liganden ausgedehnte π -Elektronensystem des Salophen-Liganden schon aus, um etwaige ligandzentrierte Radikale effektiv stabilisieren zu können.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Effekte, welche durch Substitution an der phenolischen Einheit der Liganden hervorgerufen werden, nicht leicht zu erklären sind. Vielmehr müssen mehrere sich überlagernde Aspekte diskutiert werden, die zu dem jeweiligen Ergebnis führen. Daher konnte auch keine Korrelation zwischen dem *Hammett*-Parameter σ und den Größen Umsatz, Selektivität oder Ausbeute gefunden werden. Die Wirkung der elektronenziehenden Gruppen beruht wohl eher auf dem Schutz vor oxidativen Abbau des Liganden,^[131] während Komplexe mit +I/+M-Substituenten bereitwilliger mit Sauerstoff reagieren^[169] und somit schneller Substrat umsetzen. Zudem muss das intermediäre Auftreten von ligandzentrierten Radikalen diskutiert werden, weil damit gut der Abfall der katalytischen Aktivität des $[\text{Co}^{\text{II}}(4\text{-Cl-Salen})]$ im Vergleich zu dem $[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-Cl-Salen})]$ erklärt werden kann. In diese Argumentationsreihe passt auch das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nalen})]$, das ligandzentrierte Radikale besser als $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ stabilisieren kann.

4.3.11 Cobaltkomplexe mit tridentaten, dianionischen Liganden als Katalysatoren

Dreizähnige Schiff-Basenliganden wurden bisher nicht in der oxidativen Carbonylierung von Anilin eingesetzt. In der Patentliteratur^[46] wurde ein Vertreter, H_2Sap (Abbildung 4.27) aber als potentielle Katalysatorligand ohne ein belegtes Beispiel benannt. Das Konzept der dreizähnigen dianionischen Liganden beruht auf dem Gedanken, durch Abschneiden eines

Seitenarms des $\text{H}_2\text{Salophen}$ einen ähnlichen Schiff-Basenliganden zu kreieren, der noch wesentliche Merkmale der vierzähligen Analoga in sich vereint (Imin, Planarität). Umso interessanter ist der Bericht von *Kurusu*^[70] aus dem Jahre 1975, dass $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$ reversibel Sauerstoff binden kann. Allerdings wurden keine Angaben bezüglich der Molekülstruktur getätigt. Daher wurden Versuche unternommen, die Einkristalle aus einer gesättigten DMSO-Lösung zu erhalten. Die tetramere Natur des DMSO-Adduktes wird in Kapitel 5 ausführlich anhand einer Röntgenstrukturanalyse diskutiert. Der in Tabelle 3.15/Tabelle 4.24 verwendete Komplex ist das Tetramer $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]_4$. Die Angaben zur Aktivität beziehen sich auf die hypothetisch monomere Einheit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$.

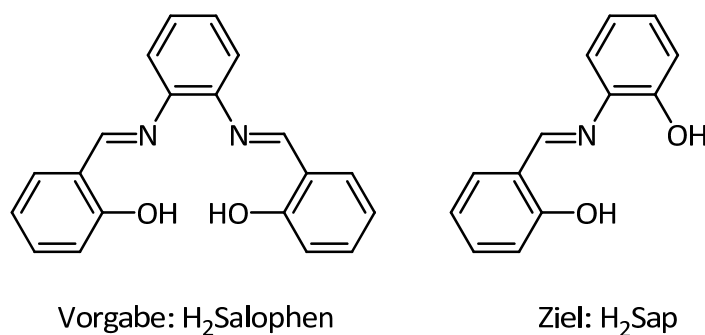


Abbildung 4.28: Der Vergleich von $\text{H}_2\text{Salophen}$ und H_2Sap .

Prinzipiell ist dieser Ligand befähigt, mit Cobalt neben Komplexen der 1:1-Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$ ^[70] auch Cobaltate der Art $\text{Na}_2[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_2]$ ^[68] und $\text{Na}[\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_2]$ ^[69] auszubilden. Die Gefahr, die im Gegensatz zu den vierzähligen Chelaten bei dieser Ligandklasse besteht, ist die Bildung von anionischen Komplexen der Art $[\text{Co}(\text{L})_2]^{-1/-2}$. Die Koordinationssphäre des Cobaltatoms ist dann abgesättigt, so dass diese Verbindungen wohl kaum katalytische Aktivität aufweisen werden.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

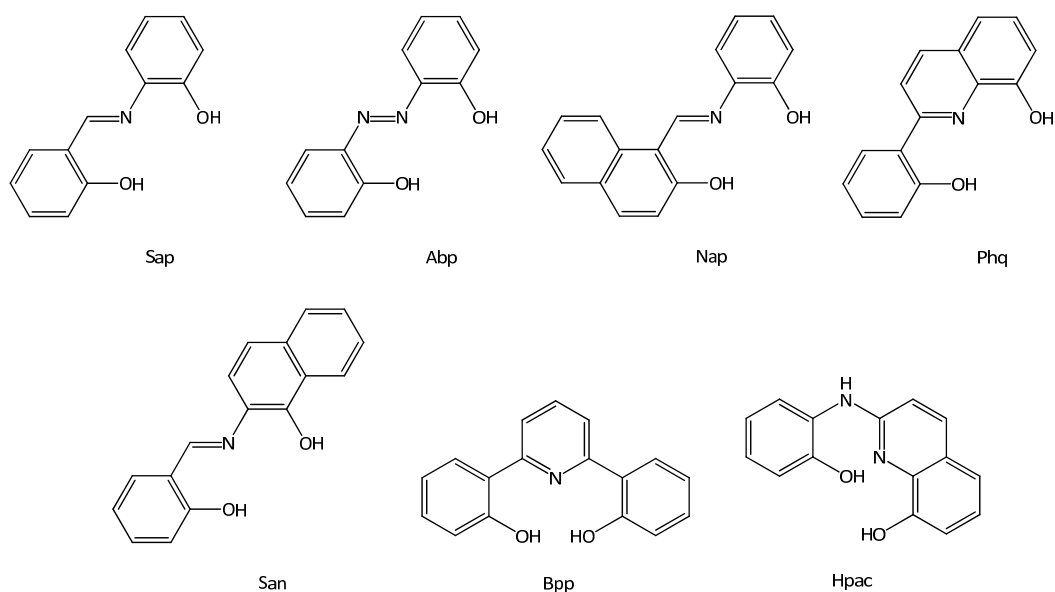


Abbildung 4.29: Erläuterung zu Tabelle 4.24.

Tabelle 4.24: Cobaltkomplexe mit tridentaten, dianionischen $N_1O_2^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren in der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 2 Mol%.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[Co^{II}(Sap)]$	100	98	98
2	$[Co^{II}(Abp)]$	100	93	93
3	$[Co^{II}(Nap)]^{[170]}$	99	91	90
4	$[Co^{II}(Phq)]^{[170]}$	88	87	77
5	$[Co^{II}(San)]^{[170]}$	93	80	74
6	$[Co^{II}(Bpp)]$	39	46	18
7	$[Co^{II}(Hpac)]^{[170]}$	24	33	8
8	$[Co^{II}(Salophen)]$	100	91	91

Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 36\text{ bar CO}$ und 4 bar O_2 , $t = 3\text{ h}$, $n_{Kat}/n_{AN} = 1:50$, $n_{MeOH}/n_{AN} = 29:1$.
 Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Das beste Ergebnis bei 2 Mol% Katalysatorkonzentration lässt sich mit $[Co^{II}(Sap)]$ erzielen. Neben dem vollständigen Umsatz wird auch eine exzellente Selektivität (98 %) beobachtet. Im Vergleich mit $[Co^{II}(Salophen)]$ ist das nochmals eine Steigerung um acht Prozentpunkte.

Auch der analoge Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]$, der anstelle einer Azomethineinheit ($\text{CH}=\text{N}$) eine Azogruppe ($\text{N}=\text{N}$) aufweist, ist ein hoch aktiver Katalysator (Eintrag 2).

Werden Substitutionen am Sap-Ligandgerüst vorgenommen, so führt das allgemein zu etwas schlechteren Resultaten. Bisher konnte keine Erklärung für den drastischen Unterschied gefunden werden, der durch weitere Annelierung der Salicylaldehyd- (Eintrag 2) bzw. Aminophenoleinheit (Eintrag 3) hervorgerufen wird. Das Derivat, in dem beide Ligandeeinzelteile von Naphthalin abgeleitet sind, konnte nicht in Reinform dargestellt werden^[170] und wird daher verständlicherweise nicht diskutiert.

In der Reihe der $\text{N}_1\text{O}_2^{2-}$ -Liganden weicht das Ergebnis, welches mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpp})]$ bekommen wird (Eintrag 6), stark von den restlichen ab. Es wird im Vergleich zu den Einträgen 1 bis 5 kaum Carbamat erhalten.

Beim Vergleich des Bpp- mit den Schiff-Basenliganden fällt sofort der kleinere Biss durch zwei benachbarte Metallchelatsechsringe auf. Infolgedessen wird das Metall von zwei Phenoxyeinheiten umgeben, die gegeneinander facial verdrillt sind.^[171] Die Schiff-Basen koordinieren dagegen meridional (siehe Kristallstruktur $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]_4$). Die Abhängigkeit der Katalyseergebnisse von den strukturellen Merkmalen der Komplexe konnte in dieser Arbeit schon mehrmals demonstriert werden. Aus literaturbekannten Untersuchungen geht hervor, dass die analogen Komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bpp})]$ ^[172, 173] und $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Bpp})]$ ^[173] ihre Koordinationssphäre durch Dimerbildung absättigen. So gesehen weichen diese Verbindungen nicht gänzlich von dem Verhalten der dreizähligen Schiff-Basenliganden ab.

Komplexe mit freien Amingruppen (Eintrag 8) führen, wie schon bei den Cobalt-Bis-(8-hydroxychinolin)-Komplexen festzustellen war, zu schlechten Katalyseergebnissen (Kapitel 4.3.6). Auch scheint der Biss des Hpac-Liganden mit einem Fünfring neben einem Siebenring-Chelat ungünstig zu sein. Bei geringerer Katalysatorkonzentration von 0.5 Mol% (Tabelle 4.25) wird $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nap})]$ zum Spitzenreiter.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

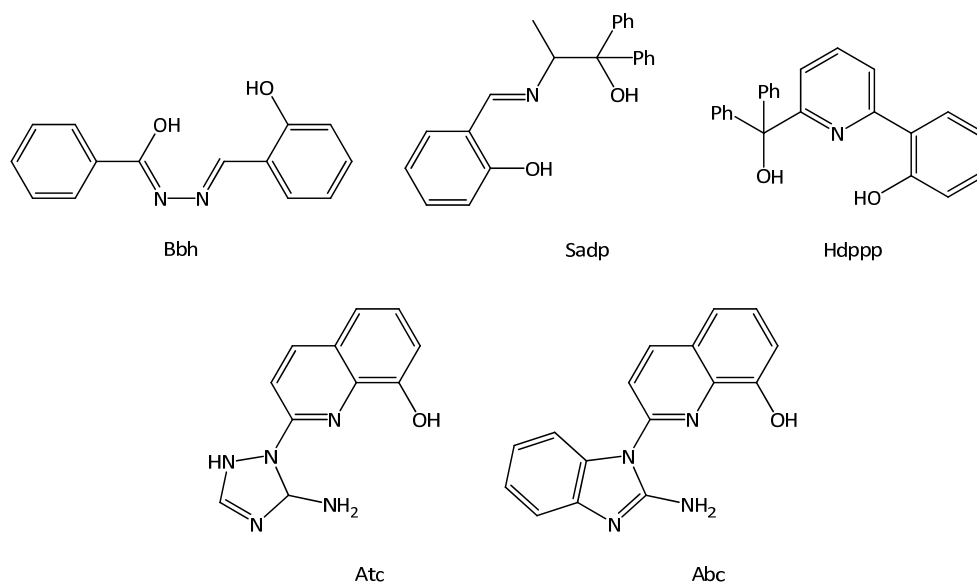


Abbildung 4.30: Erläuterung zu Tabelle 4.25.

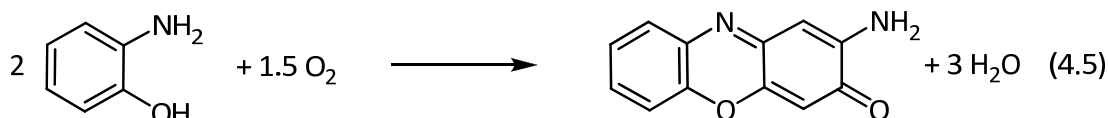
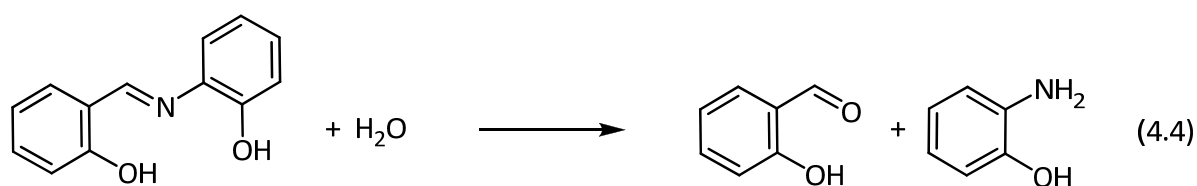
Tabelle 4.25: Cobaltkomplexe mit tridentaten, dianionischen $\text{N}_1\text{O}_2^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren in der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 0.5 Mol%.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nap})]^{[170]}$	67	75	50
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]$	65	69	45
3	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$	56	59	33
4	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bbh})]$	52	62	32
5	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Phq})]^{[170]}$	48	60	29
6	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sadp})]$	44	50	22
7	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Hdppp})]^{[170]}$	44	45	20
8	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpp})]$	40	33	13
9	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abc})]^{[170]}$	26	34	9
10	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Atc})]^{[170]}$	20	28	6
11	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$	65	64	42

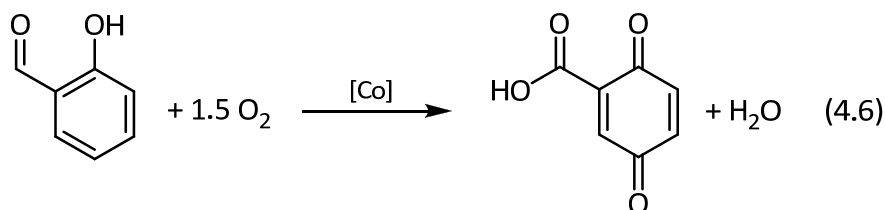
Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O_2 , t = 3 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:200$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$.
Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

Die Komplexe weisen bei Anwendung von einer geringeren Konzentration (0.5 Mol%) schlechtere Aktivitäten auf. Besonders auffallend ist der starke Leistungsabfall der Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$ (Eintrag 3). Wahrscheinlich sind die Komplexe des Sap-Typs viel empfindlicher gegenüber Hydrolyse bzw. oxidativen Abbau als beispielsweise Abp oder Nap (Gleichungen 4.4 und 4.5).^[37] Für erstere Annahme spricht das im Vergleich bessere Ergebnis von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]$. Aufgrund der Azoverknüpfung kann der Ligand nicht hydrolysiert werden.



Nicht auszuschließen ist zudem die Oxidation des Salicylaldehyds zu dem korrespondierenden Chinon. Diese Reaktion ist in der Literatur zwar nicht dokumentiert jedoch plausibel (Gleichung 4.6).



Umso erstaunlicher ist der Umstand, dass der Spitzenreiter $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nap})]$ (0.5 Mol%) in der dargelegten Tabelle 4.25 ein strukturell eng verwandter Komplex des $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$ ist. Interessanterweise ist auch derselbe Trend bei den Komplexen mit vierzähligen Schiff-Basenliganden zu beobachten. Der Vergleich von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nalen})]$ mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ zeigt (Tabelle 4.23), dass das Naphthylderivat bei 0.5 Mol% die größere Aktivität besitzt. Es muss daher ein Zusammenhang zwischen dem Naphthaldehydbaustein und der katalytischen

Aktivität der resultierenden Komplexe bestehen. Möglicherweise kann dies auf die bessere Stabilisierung von ligandzentrierten Radikalen zurückgeführt werden.

In Tabelle 4.25 kann ein Schnitt zwischen den Einträgen 5 und 6 vollzogen werden. Ab Eintrag 6 sind Komplexe mit weitaus geringerer Aktivität aufgeführt. Beispielsweise sind dort die Katalyseergebnisse der Komplexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sadp})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Hdppp})]$ zu finden. Die Begründung für das schlechte Abschneiden können folgende sein. Durch den sterischen Anspruch der Diphenylmethangruppe kann eventuell die Aufnahme von Substrat gestört werden. Möglicherweise trägt auch das nicht vollständig durchkonjugierte π -System der Liganden zu einer reduzierten Aktivität bei.

Zum Schluss sollen die Ergebnisse von zwei Komplexen mit abweichenden Donorsets ($\text{N}_2\text{O}_1^{2-}$) analysiert werden (Eintrag 9 + 10). Diese liegen laut *Gärtner*^[170] als 1:1-Verbindungen vor. Andere Quellen, in denen von ähnlichen Ligandmustern berichtet wird, weisen diesen Cobaltverbindungen die Struktur $[\text{Co}(\text{L})_2]$ zu.^[174] Die Ausbeuten von weniger als 10 % Produkt können bis dato nur mit dem unterschiedlichen Donorset erklärt werden. Vielleicht ist bei den Komplexen mit der Ligandstruktur Abc bzw. Atc die Ausbildung oktaedrischer Co(III)-Komplexe durch Ligandumverteilung ausgeprägter als bei den vergleichbaren Schiffbasen.

In der folgenden Tabelle (3.57) werden Katalyseergebnisse von Cobaltkomplexen mit dreizähligen Liganden dargelegt, deren Koordinationssphäre abgesättigt (CoL_6) ist. Wegen dieser Absättigung ist ein extremer Rückgang der Aktivität der Komplexe zu beobachten. Allerdings kann ein koordinativ gesättigtes Cobaltion weder Substrat noch Sauerstoff binden. Daher muss zuerst die Dissoziation eines Liganden vollzogen werden.

Die Tendenz von neutralen Chelatliganden zur Dissoziation (Eintrag 1) ist gegenüber monoanionischen Liganden ausgeprägter (Eintrag 2 und 3), da mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Pqo})(\text{terpy})]$ ein besseres Resultat erhalten wird.

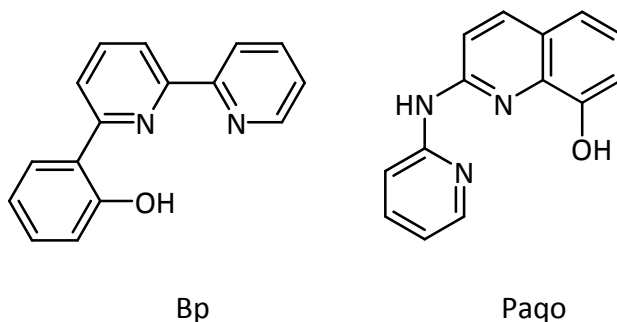


Abbildung 4.31: Erläuterung zu Tabelle 4.26.

Tabelle 4.26: Cobaltkomplexe mit zwei tridentaten Liganden als Katalysatoren in der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 0.5 Mol%.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Phq})(\text{terpy})]^{[170]}$	36	44	18
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Paqo})_2]^{[170]}$	24	33	16
3	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bp})_2]$	19	11	2
4	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$	65	64	42

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:200$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$.
Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Eine weitere Testreihe wurde aufgrund der erhaltenen Kristallstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]$ durchgeführt. Es konnten geeignete Kristalle aus gesättigten Lösungen mit koordinierenden Lösungsmitteln (DmsO, Dmf) erhalten werden, denen die Struktur $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{L}_6)][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$ zugeordnet werden konnte (vgl. Kapitel 5). Daher liegt die Vermutung nahe, dass es auch während der Katalyse zur Umverteilung des Chelatliganden kommen kann. Im Folgenden muss also erörtert werden, ob anionische Komplexfragmente wie $[\text{Co}(\text{Abp})_2]^{1-/2-}$ die Carbonylierung von Anilin katalysieren.

Aus der Tabelle 4.27 kann eindeutig entnommen werden, dass ein großes Verhältnis von Ligand zu Cobalt (Eintrag 1→3) nachteilig ist. Die katalytische Aktivität der Verbindung $(\text{NBu}_4)_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$ beruht wahrscheinlich auf der Dissoziation des Komplexes zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]$ und $(\text{NBu}_4)_2(\text{Abp})$. Ein sterisch abgesättigtes Cobaltion ist gemäß Tabelle 4.26 nur nach Dissoziation zur Interaktion mit Substrat befähigt.

Tabelle 4.27: Katalytische Aktivität anionischer Komplexfragmente $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]^-$ bei 2 Mol%.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]$	100	93	93
2	$(\text{NBu}_4)_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$	94	70	66
3	$\text{Co}(\text{OAc})_2 + 3 \text{ Äq}$ H_2Abp	67	10	7

Reaktionsbedingungen: $T = 165^\circ\text{C}$, $p = 36 \text{ bar CO}$ und 4 bar O_2 , $t = 3 \text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:50$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$.
Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

4.3.12 Einfluss durch die Substitution des Sap-Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren

Durch Substitution des Azomethinprotons durch Methyl- bzw. Phenylgruppen des Salen-Liganden konnte eine Aktivitätszunahme der entsprechenden Schiff-Basenkomplexe festgestellt werden (Kapitel 4.3.9). Des Weiteren hat sich Einführung einer Chlorogruppe in der 5-Position des Salen-Liganden bewährt. Daher sollten auch die entsprechenden Derivate der dreizähligen Liganden bzw. deren Cobaltkomplexe untersucht werden.

Tabelle 4.28: Einfluss durch die Substitution des Sap-Liganden auf die Aktivität der Cobaltkatalysatoren in der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 0.5 Mol%.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$	56	59	33
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-Cl-Sap})]$	54	67	36
3	$[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Me-Sap})]$	45	51	23
4	$[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Sap})]$	46	59	27

Reaktionsbedingungen: $T = 165^\circ\text{C}$, $p = 36 \text{ bar CO}$ und 4 bar O_2 , $t = 3 \text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:200$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$.
Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Die Resultate sind in Tabelle 4.28 zusammengefasst. In Analogie zu den Versuchen mit den vierzähligen Chelatbildnern wurden auch diese mit einer Konzentration von 0.5 Mol% durchgeführt. Weder die Substitution der 5-Position des Salicylaldehydteils noch der Austausch des Azomethinprotons gegen Methyl- oder Phenylreste kann die Aktivität der zugehörigen Cobaltkomplexe entscheidend steigern (Tabelle 4.28). Die Substitution der α -Position bewirkt sogar die Abnahme der Aktivität.

In einer zusätzlichen Versuchsreihe soll daher die Langzeitbeständigkeit des Komplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$ untersucht werden. Dazu wurde dieser den Versuchsbedingungen der Oxidationskatalyse (3 h, 165 °C, 4 bar O_2 , 36 bar CO) ohne Substrat ausgesetzt. Der so vorbehandelte Komplex wurde anschließend als Katalysator in einem typischen Carbonylierungsexperiment mit Anilin als Startmaterial eingesetzt.

Tabelle 4.29: Langzeitbeständigkeit von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$.

Eintrag	Mol %	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	0.5	56	59	33
2	2	100	98	98
3	2*	73	33	24

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O_2 , t = 3 h, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin. * = Der Katalysator wurde vorbehandelt (siehe Text).

Mit 2 Mol% des vorbehandelten Katalysators werden sogar noch schlechtere Werte als mit 0.5 Mol% des nicht vorbehandelten Komplexes erzielt. Die Daten aus Eintrag 3 ähneln stark den Ergebnissen bei Einsatz von binären Cobaltsalzen wie $\text{Co}(\text{II})$ acetat. Dies ist im Umkehrschluss ein Indiz für den Abbau des Liganden.

Mit den Chelaten der Art $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{O}\sim\text{N}\sim\text{O})]$ können bei höheren Katalysatorkonzentrationen exzellente Ergebnisse erhalten werden, die sogar die Katalyseergebnisse von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ übertreffen. Allerdings zeigen auch die Experimente, dass die Langzeitbeständigkeit verbessert werden muss.

4.4 Umsatz-Selektivitäts-Plot

Der Umsatz-Selektivitäts-Plot der oxidativen Carbonylierung von Anilin ist in Abbildung 4.32 dargestellt. Die dreieckig gezeichneten Datenpunkte stehen für Ergebnisse mit 0.5 Mol%, während die anderen Punkte die Ergebnisse mit 2 Mol% markieren. Aufgrund der Datenfülle war es nicht möglich, die einzelnen Punkte zu beschriften. Der Plot weist eine interessante Form auf, da die Gesamtheit der Katalyseergebnisse im weitesten Sinne um eine Gerade mit der Gradengleichung $f(x) = x$ streut. Es wurde bisher kein Katalysator gefunden, der bei niedrigen Umsätzen hohe Selektivitäten lieferte. Hohe Selektivitäten korrelieren in der Regel auch mit hohen Umsätzen. Neben der möglicherweise unvollständigen Methanolyse des intermediär gebildeten Diphenylharnstoffs, deutet dies auf eine Hintergrundreaktion hin, die Anilin unselektiv verbraucht.

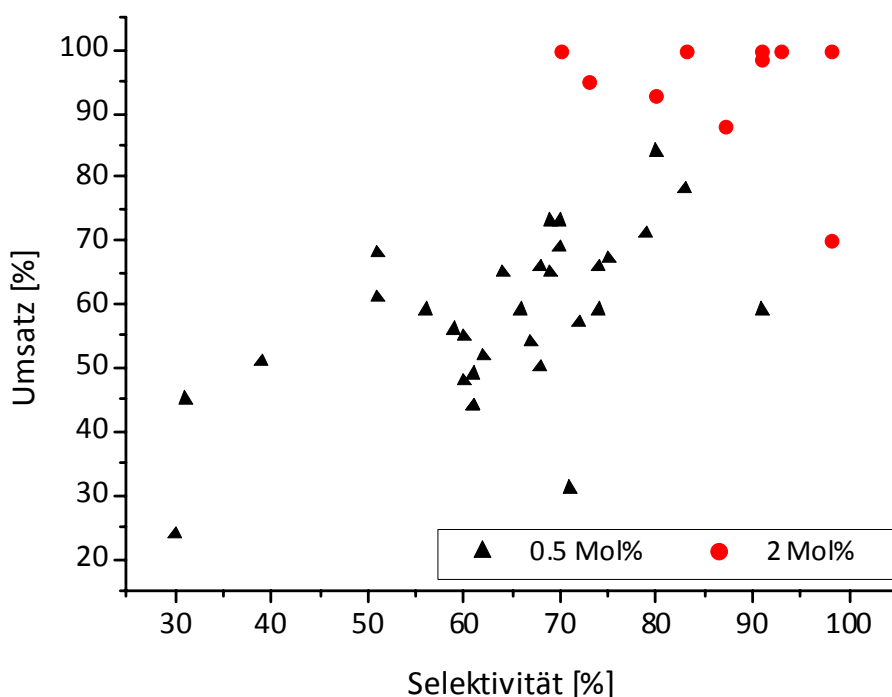


Abbildung 4.32: Umsatz-Selektivitäts-Plot der oxidativen Carbonylierung von Anilin.

Dabei handelt es sich um die Autoxidation von Anilin zu Polyanilin, welches sich nach der Reaktion oft als schwarzer Rückstand im Autoklaven wieder findet. Ein optimaler Katalysator muss demzufolge so schnell wie möglich das gesamte Anilin umsetzen, um hohe Selektivitäten zu erreichen. Es wäre empfehlenswert, durch Arbeiten mit *Continuous-Flow*-Reaktoren und Nachdosieren kleinerer Mengen Sauerstoff den Kontakt zwischen Anilin und Sauerstoff zu minimieren, und gleichzeitig billigere langzeitstabile Cobaltkatalysatoren in etwas höherer Konzentration von 1 bis 5 Mol% einzusetzen. Dies ließe die Hintergrundreaktion nicht zum Zuge kommen.

4.5 Variation der Substrate in der oxidativen Carbonylierung

4.5.1 Verschiedene Alkohole als Lösungsmittel

Methanol ist ein weit verbreitetes Lösungsmittel der oxidativen Carbonylierung von Aminen,^[46, 50, 51, 59, 60, 78] da sich das Molekül nicht ohne weiteres oxidieren oder dehydrieren lässt,^[18] wie das z. B. im Falle von Ethanol oder *n*-Butanol möglich ist. Auch in der cobaltvermittelten oxidativen Carbonylierung wurden schon in Ethanol,^[46, 50] 2,2',2''-Trifluorethanol^[46, 50] sowie *n*-Butanol^[52] als Lösungsmittel und Reaktanden verwendet. So konnte beispielsweise *Leung*^[50] mit [Co^{II}(Salen)] das Ethyl-*N*-phenylcarbammat in 99 %iger Ausbeute darstellen. *Fernandez et al.*^[175] konnten ebenfalls mit [Co^{II}(Salen)] als Katalysator 94 % (U = 100 %) des 2,2',2'-Trifluorethyl-*N*-phenylcarbammtes isolieren. Allerdings wurden in beiden Fällen auch halogenidhaltige Promotoren verwendet.

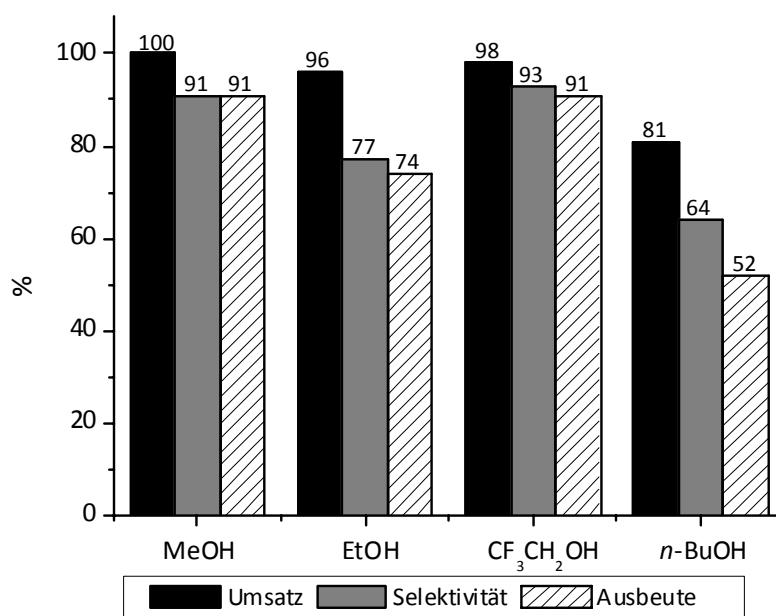


Abbildung 4.33: Verschiedene Alkohole als Substrate.^[39] Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin. Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, Katalysator = [Co^{II}(Salophen)], n_{Kat}/n_{AN} = 1:50, n_{ROH}/n_{AN} = 29:1.

Abbildung 4.33 zeigt die Ergebnisse mit diversen Alkoholsubstraten, die in den Experimenten auch als Lösungsmittel eingesetzt werden. Als Katalysator wurde [Co^{II}(Salophen)] in einer Konzentration von 2 Mol% eingesetzt. Ganz besonders auffällig ist die Korrelation zwischen der Oxidationsempfindlichkeit und der erzielten Selektivität. Werden in den Testläufen Methanol oder 2,2',2''-Trifluorethanol als Lösungsmittel eingesetzt, so wird das Anilin in einer hochselektiven Reaktion carbonyliert, was bei Verwendung von Ethanol oder *n*-Butanol nicht festgestellt werden kann. Dennoch können mit den im Vergleich leichter zu oxidierenden Alkoholen Ethanol (74 %) bzw. *n*-Butanol (52 %; Lit.: U = 100 %, S = 62 %, [Co^{II}(Salen)], NaI)^[52] noch akzeptable Carbamatausbeuten erhalten werden. Es sind allerdings größere Verluste an Substrat zu verzeichnen als bei Einsatz von Methanol. Eine mögliche Erklärung für den Selektivitätsverlust wäre die Bildung von Aldehyden oder Carbonsäuren durch Oxidation des eingesetzten Alkohols. Die Aldehyde können mit Anilin zu der entsprechenden Schiff-Base abreagieren, so dass Substrat verloren geht. Die Bildung von Carbonsäuren führt wahrscheinlich zur Abnahme der Aktivität des Katalysators, wie auch schon die Verwendung von *p*-TsOH gezeigt hat (Tabelle 4.2).

4.5.2 Aliphatische Amine als Substrat

In der Regel werden aromatische Amine als Substrate verwendet, um Carbamate oder Isocyanate über Carbonylierungsreaktionen darzustellen.^[40] Dagegen findet man nur wenige Beispiele für aliphatische Amine in der Literatur, wie beispielsweise die oxidative Carbonylierung von 1-Adamantylamin.^[59] Dieses ungewöhnliche Substrat kann nicht der C-H-Oxidation unterliegen, die in der Bildung von Nitrilen endet. Andere Beispiele sind Cyclohexylamin, *t*-Butylamin oder das technisch wichtige 1,6-Diaminohexan.^[46, 50] Gelegentlich wurden auch Aminoalkohole erfolgreich zu zyklischen Carbamaten umgesetzt.^[49, 176]

4.5.2.1 *n*-Butylamin als Substrat

Die in Abbildung 4.34 berichteten Selektivitätswerte setzen sich aus der Summe der Aminäquivalente in beiden Produkten Carbamat (1 x *n*-BuNH₂) und Harnstoff (2 x *n*-BuNH₂) zusammen.

Interessanterweise unterscheidet sich die katalytische Aktivität der Cobaltkomplexe [Co^{II}(Salen)] und [Co^{II}(Salophen)] bei Verwendung des aliphatischen Amins *n*-BuNH₂ als Substrat kaum. Neben nahezu gleichen Umsätzen werden auch das Carbamat und der korrespondierende Harnstoff in ähnlicher Ausbeute erhalten. Diese Beobachtung folgt nicht dem Trend der Katalysatoraktivitäten, die bei Verwendung von Anilin beobachtet werden.

Die nach Abbruch der Reaktion erhaltenen Mengen an *N,N'*-Di-*n*-butyl-harnstoff deuten darauf hin, dass dieser nicht so schnell wie sein aromatisches Pendant (DPU) solvolysiert wird. Dieses Problem könnte eventuell durch verlängerte Reaktionszeiten gelöst werden.

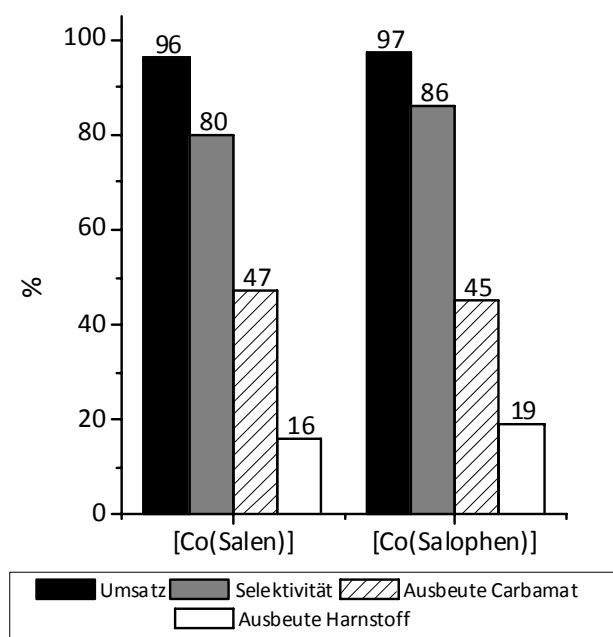


Abbildung 4.34: Verwendung von *n*-Butylamin als Substrat. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin. Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 36\text{ bar CO und }4\text{ bar O}_2$, $t = 3\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Amin}} = 1:50$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$. Die erzielte Selektivität setzt sich aus der Summe der Aminäquivalente in beiden Produkten Carbamat ($1 \times n\text{-BuNH}_2$) und Harnstoff ($2 \times n\text{-BuNH}_2$) zusammen.

4.5.2.2 *t*-Butylamin als Substrat

Leung *et al.*^[46] konnten *N*-Methyl-*t*-butylcarbamate mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ und NaI als Promotor in einer Ausbeute von 99 % erhalten. Die eigenen Ergebnisse zeigen, dass im Gegensatz zu der Verwendung von *n*-Butylamin bei Einsatz von *t*-Butylamin als Substrat bessere Carbamatausbeuten erhalten werden. Auch bei Verwendung von *t*-Butylamin zeigt sich zwischen den Schiff-Basenkatalysatoren wiederum kein merklicher Unterschied bezüglich der Aktivität. Beide Komplexe setzen die gleiche Menge *t*-Butylamin in einer hochselektiven Carbonylierungsreaktion um.

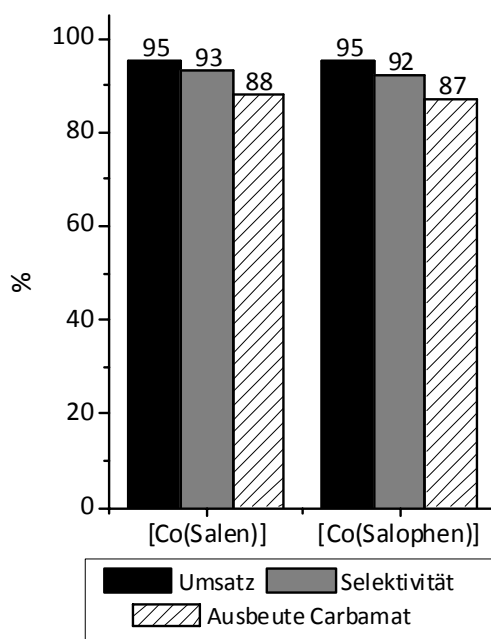


Abbildung 4.35: Verwendung von *t*-Butylamin als Amins substrat. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin. Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 36\text{ bar CO}$ und 4 bar O_2 , $t = 3\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Amin}} = 1:50$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{AN}} = 29:1$.

Die im Vergleich von *n*-BuNH₂ zu *t*-BuNH₂ höhere Selektivität begründet sich in der besseren Oxidationsbeständigkeit des *t*-BuNH₂ und der effizienteren Solvolyse des *N,N'*-Di-*n*-butyl-harnstoffes. Es werden nur noch minimale Spuren des *N,N'*-Di-*n*-butyl-harnstoff (< 0.5 %) per GC-FID detektiert. Zudem können Spuren des entsprechenden Isocyanates nachgewiesen werden. Diese könnten durch thermisches Spalten des Harnstoffes im GC-Injektorblock entstanden sein. Schon *Bolzacchini*^[78] konnten teils beträchtliche Mengen Phenylisocyanat mit [Co^{II}(Salen)] als Katalysator der oxidativen Carbonylierung von Anilin feststellen (10 Mol% Kat., Methanol, 60 °C). Unklar bleibt, ob diese erst durch Cracken im GC-Injektorblock entstanden sind.

4.5.3 Aromatische Diamine als Substrate

Nachdem gezeigt wurde, dass aliphatische Amine mit guten bis exzellenten Ausbeuten und Selektivitäten carbonyliert werden können, sollte untersucht werden, ob auch die technisch wichtigen Biscarbamate aus Abbildung 4.36 dargestellt werden können. Durch Thermolyse lassen sich diese in die Diisocyanate TDI und MDI überführen.^[175]

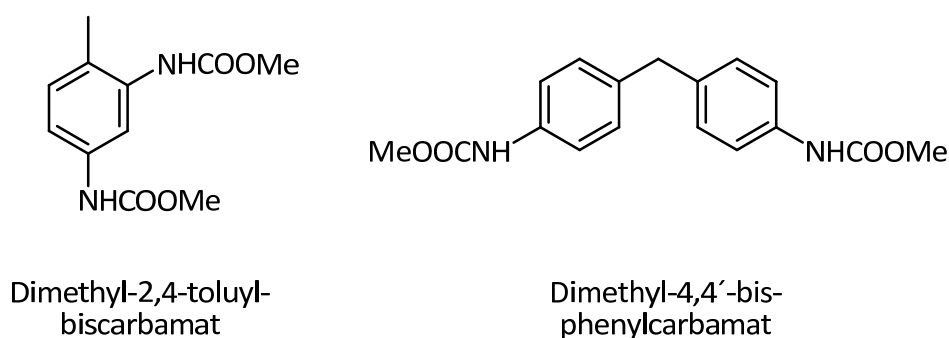


Abbildung 4.36: Technisch interessante Biscarbamate.

Die eigenen Versuche, TDA als Substrat der oxidativen Carbonylierung zu verwenden, schlugen fehl. Das Amin ist äußerst oxidationsempfindlich, so dass unter den Standardbedingungen (165 °C, 3 h, 36 bar CO, 4 bar O₂, 2 Mol% [Co^{II}(Salophen)]) nur polymere Verbindungen isoliert werden konnten. Deswegen wurden die Reaktionsparameter geändert (Abbildung 4.37), wobei die Versuche in Anlehnung an die Literatur durchgeführt wurden.^[175]

Die Versuche, bei denen mit 120 °C und mit einem geringeren Sauerstoffpartialdruck gearbeitet wurde (Abbildung 4.37), führten zur Bildung des Biscarbamats. Unabhängig von der Verwendung des Promotors NiI konnten aber nur Spuren des Biscarbamats per DC nachgewiesen werden.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

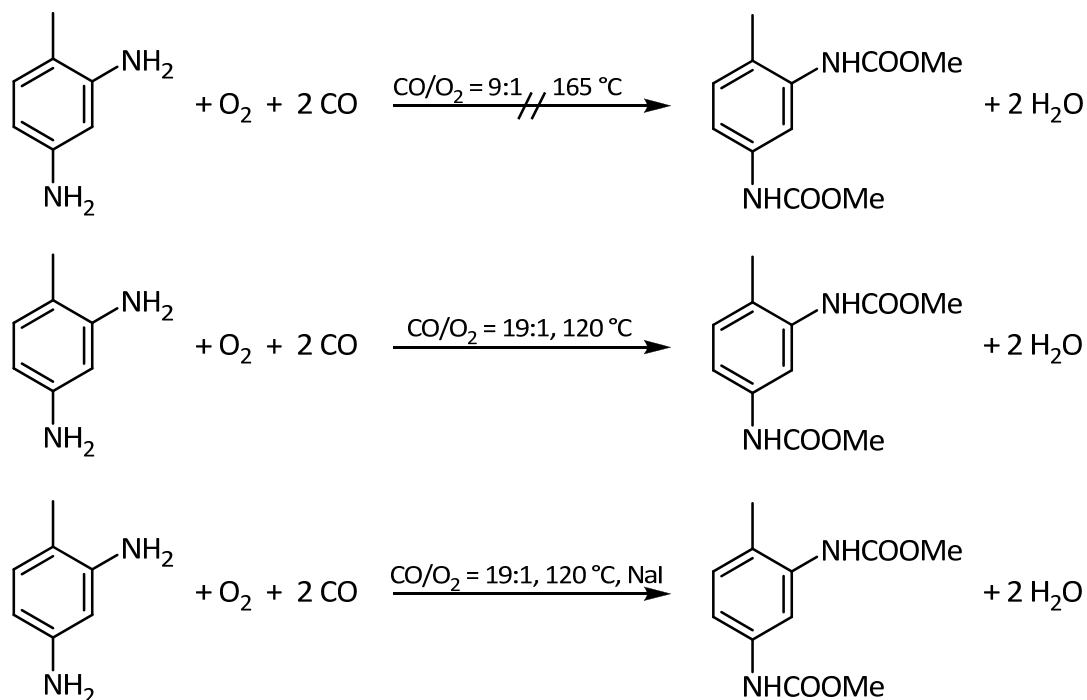


Abbildung 4.37: Mit TDA als Substrat durchgeführte oxidative Carbonylierungsreaktionen (2 Mol% $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$).

Das Problem könnte eventuell gelöst werden, indem noch eine niedrigere Reaktionstemperatur gewählt wird, was sich auf die Aussage von *Benedini et al.* stützt.^[59] Bei 60 °C konnten mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ (10 Mol%) als Katalysator eine Mischung der zwei isomeren Monocarbamate in 11 %iger Ausbeute erhalten werden. Der Umsatz betrug 35 %.^[59]

Auch das MDA lässt sich unter den Standardbedingungen (165 °C, 3 h, 36 bar CO, 4 bar O₂, 2 Mol% $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$) der oxidativen Carbonylierung nicht in das Mono- oder Biscarbamat überführen. Für die weiteren Versuche wurde eine Reaktionstemperatur von 120 °C sowie ein Reaktivgasverhältnis von 9:1 (CO/O₂) gewählt (Abbildung 4.38). Bei vollständigem Umsatz konnte das Monocarbamat (MMC) mit 89 %iger Ausbeute dargestellt werden.

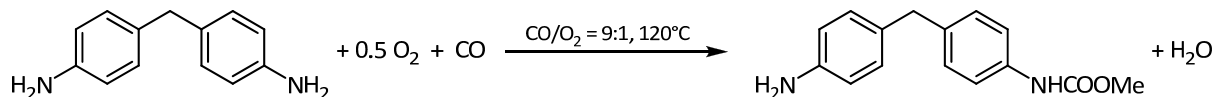


Abbildung 4.38: Erfolgreiche Darstellung des MDA-Monocarbamats mittels $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ bei 2 Mol%.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

Die Isolierung des Monocarbamates erfolgte durch Filtration des Feststoffes, der in Methanol eine schlechte Löslichkeit aufweist. Das zugehörige ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d_6 -DMSO) weist zwei Signalsätze auf. Diese stehen im Verhältnis von 27:1 (Mono-/Biscarbamat).

Deswegen wurden weitere Versuche unternommen, die Reaktion bezüglich der Darstellung des Biscarbamats zu optimieren. Die Reaktion wurde zuerst mit 20 Mol% NaI als Promotor, bezogen auf eingesetztes Amins substrat, wiederholt (Eintrag 2, Tabelle 4.30).

Tabelle 4.30: Versuchte Darstellung des Biscarbamats von MDA mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ bei 2 Mol%.

Eintrag	Bedingung	Umsatz [%]	Selektivität MMC [%]	Ausbeute MMC [%]
1	MeOH	100	89	89
2	MeOH, 20 Mol% NaI	100	89	89
3	2,2',2''-Trifluorethanol	100	85	85
4	DMSO/MeOH 1:1 (Gew%)	100	35	35

Reaktionsbedingungen: T = 120 °C, p = 36 bar CO und 4 bar O₂, t = 3 h, $n_{\text{LM}}/n_{\text{TDA}} = 29:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes MDA.

Wie aber auch schon frühere Versuche mit dem Modells substrat Anilin gezeigt haben, konnte keine Verbesserung der Ergebnisse durch Anwesenheit von Natriumiodid im Reaktionsmedium beobachtet werden. Daher wurde anstatt Methanol der in der Literatur verwendete Alkohol 2,2',2''-Trifluorethanol benutzt.^[175] Es wurde wiederum ein vollständiger Umsatz beobachtet, begleitet von einer leicht rückläufigen Selektivität (Eintrag 3).

Auch durch das Arbeiten in 1:1-Gemischen (m/m) von Methanol und DMSO kann das Biscarbamat nur in Spuren erhalten werden. Allerdings wird das Monocarbamat nur in einer Ausbeute von 35 % gewonnen. Offensichtlich kommt es zur Konkurrenz zwischen dem Substrat und DMSO um die freien Koordinationsstellen des Cobalt.

4.6 Diskussion des Reaktionsmechanismus der oxidativen Carbonylierung von Anilin mittels Cobaltkomplexen

Der Mechanismus der oxidativen Carbonylierung von Anilin ist bisher nicht vollständig aufgeklärt worden. Jedoch gibt es drei Veröffentlichungen, die einen Mechanismus für die Cobaltkatalysatoren vorschlagen.^[59, 60, 78] *Benedini*^[59] zu Folge startet die Reaktion durch O₂-Aufnahme des pentakoordinierten Cobalt-Chelatkomplexes [Co^{II}(Salen)(PhNH₂)] unter Bildung einer Co(III)-Superoxospezies. Als nächste Zwischenstufe wird ein Co(III)-Amidokomplex diskutiert in dessen Co-N-Bindung CO insertiert. Alternativ hierzu postulieren *Maddinelli et al.*^[60] die CO-Insertion an einer Cobalt-Nitrenspezies. Auch der von *Bolzacchini et al.*^[78] veröffentlichte Reaktionsmechanismus startet mit der Sauerstoffaufnahme von [Co^{II}(Salen)(PhNH₂)] unter Erzeugung einer Co(III)-Superoxospezies [Co^{III}(Salen)(PhNH₂)(O₂)]. Diese könnte mit einem weiteren Äquivalent Co(II) reagieren, wobei sich zwei Co(III)-Komplexe, [Co^{III}(Salen)(PhNH)] und [Co^{III}(Salen)(PhNH₂)₂]O₂H, bilden. Durch Deprotonierung des Amidokomplexes könnte zudem ein Co(III)-Nitrenkomplex [Co^{III}(Salen)(PhN)] entstehen. Beide Verbindungen, ob Amido- oder Nitrenkomplex, sind in der Lage, CO zu insertieren. Dementsprechend würde entweder eine Carbamoylspezies bzw. ein Isocyanatokomplex erzeugt. Durch anschließende Reaktion mit Methanol wird das Carbamat gebildet.

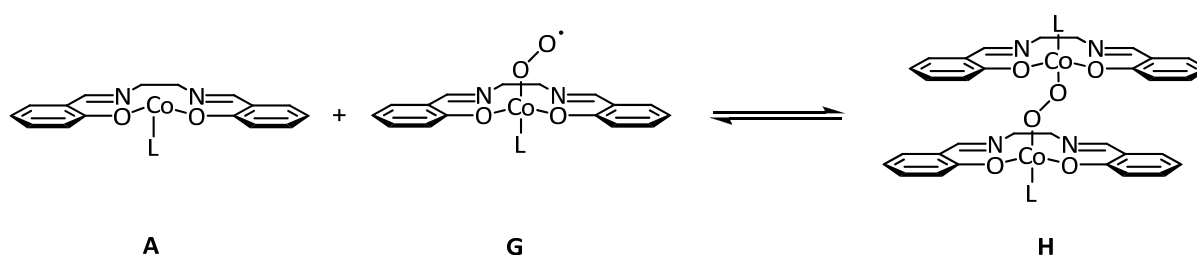


Abbildung 4.39: Gleichgewicht zwischen Superoxo- und μ -peroxo-Komplex.^[177]

Die in der Literatur postulierten Reaktionsmechanismen sind mit dem hier formulierten Mechanismus (Abbildung 4.40) weitestgehend deckungsgleich. Die oxidative Carbonylierung startet mit der Sauerstoffaufnahme des Co(II)-Komplexes **A** (s. Einleitung). Es entsteht die

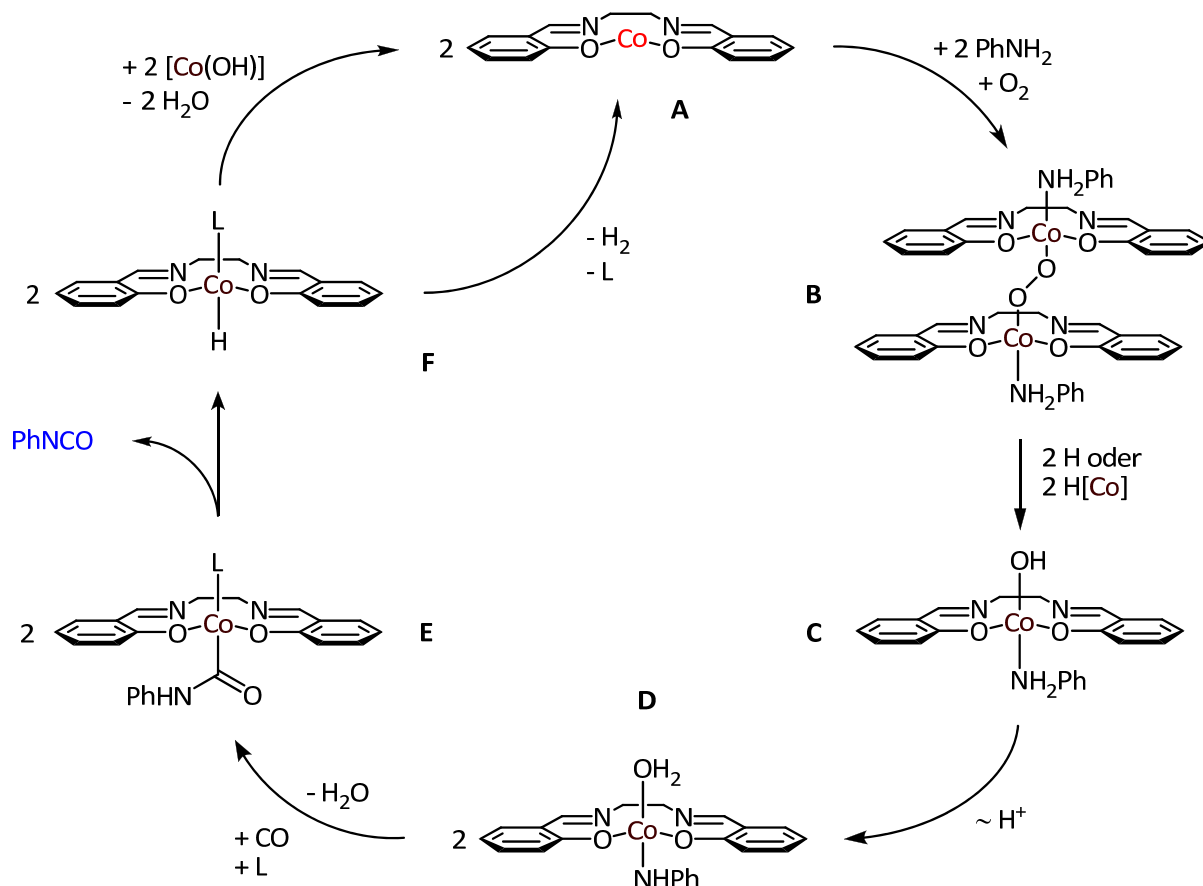
Superoxospezies **G**, die in Gegenwart von **A** in die peroxoverbrückte Spezies **H** überführt wird (Abbildung 4.40). Von besonderer Bedeutung bei der Einstellung des Gleichgewichtes nach Abbildung 4.39 ist der Sauerstoffpartialdruck. Hohe Partialdrücke begünstigen vornehmlich die Bildung der Spezies **G**. Andererseits sollte die Löslichkeit des zweikernigen Komplexes **H** in Methanol recht gering sein, so dass das Gleichgewicht durch den schwerlöslichen Komplex **H** nach rechts verschoben sein sollte.^[177] Mit großer Wahrscheinlichkeit ist es nicht von Relevanz, welches Sauerstoffaddukt (**G**, **H**) vorliegt, da diese oberhalb 25 °C nicht stabil sind. Letztendlich muss aber das Sauerstoffaddukt (**G** oder **H**) zerfallen, bevor es zur Insertion von Kohlenmonoxid in eine Co-N-Bindung kommen kann.

In dem hier diskutierten Fall (Abbildung 4.40) reagiert die peroxoverbrückte Spezies **B** mit der postulierten Co(III)-Hydridspezies **F** unter Co-H-Homolyse und O-O-Bindungsspaltung zur Hydroxospezies **C** ab (Abbildung 4.40). Alternativ könnte auch Wasserstoff als Reduktionsmittel dienen, der theoretisch im letzten Schritt des Zyklus (**F**→**A**) entstehen kann, der bisher aber noch nie nachgewiesen wurde. Durch Wanderung eines Protons entsteht der Anilidokomplex **D**, welcher im nächsten Schritt CO insertiert. Es resultiert der Carbamoylkomplex **E**, der von *Harrer*^[119] abgefangen und kristallographisch als Pyridinaddukt untersucht wurde.

Bolzacchini et al.^[78] postulieren aufgrund ermittelter *Hammett*-Parameter, dass CO in die Co-N-Bindung insertiert. Dabei wird offen gelassen, ob es sich um eine Amido- oder Nitrenspezies handelt. Des Weiteren konnte von *Harrer*^[119] gezeigt werden, dass CO in die Co-O-Bindung des Methoxidliganden von [Co^{III}(Salen)(OMe)] insertiert, was ebenfalls für eine mögliche Insertion von CO in eine Co-N-Bindung spricht.

Im nächsten Schritt des Katalysezyklus (**E**→**F**) könnte durch β -H-Eliminierung Phenylisocyanat entstehen. *Bolzacchini et al.*^[78] sehen das Isocyanat als das Endprodukt der cobaltkatalysierten Carbonylierung von Aminen an. Die Harnstoffe und Carbamate sind nach literaturbekannter Argumentation Folgeprodukte von nukleophilen Angriffen auf freies Isocyanat. Es wurde aber von den Autoren nicht die Tatsache in ihre Überlegungen mit einbezogen, dass das Isocyanat auch durch thermisches Cracken auf der GC-Säule entstehen kann.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN



Folgereaktionen des Phenylisocyanats:

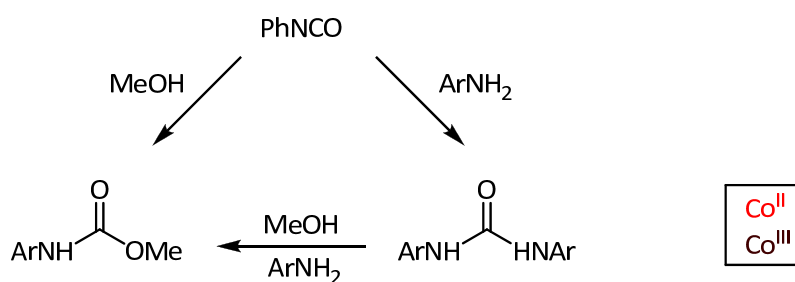


Abbildung 4.40: Postulierter Reaktionsmechanismus der oxidativen Carbonylierung von Anilin.

Das Phenylisocyanat konnte von *Harrer*^[119] als ein Produkt der cobaltvermittelten reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol in Abwesenheit von Methanol per GC-MS nachgewiesen werden. Da der Reaktionsmechanismus dieser Reaktion dem der oxidativen Carbonylierung sehr ähnlich ist, kann unter Einbeziehung der Resultate von *Bolzacchini* von Phenylisocyanat als Endprodukt der Katalyse ausgegangen werden.

Nach der β -H-Eliminierung von Phenylisocyanat müsste theoretisch ein $[\text{H-Co}^{\text{III}}(\text{Salen})]$ -Komplex entstehen, wofür es weder experimentelle Belege aus eigenen Arbeiten noch Beispiele aus der Literatur gibt. In einem früheren Artikel aus dem Jahre 1969 schreiben *Costa* und Mitarbeiter, dass sie in der Lage waren, den Wasserstoff nachzuweisen, welcher durch Zerfall des Komplexes **F** zu **A** entsteht.^[120] Drei Jahre später zweifeln die Autoren ihren eigenen Befund an und formulieren, dass der Zerfall der Hydrido-Spezies durch Reaktion des Hydrido-Intermediates mit $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ das Co(II) -Derivat und Wasser ergibt (linker Weg **F**→**A**).^[79] Mit Komplex **A** ist wiederum der Startpunkt der Katalyse erreicht.

Am Ende dieses Kapitels muss noch ein weiterer Reaktionsverlauf angesprochen werden. Da unter den oxidativen Bedingungen in Methanol gearbeitet wird, kann die Bildung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{COOMe})]$ nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Dieser Komplex ist ein Intermediat der oxidativen Carbonylierung von Methanol, das von selbigem nukleophil angegriffen wird und DMC eliminiert.^[48] Deswegen wurde das $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{COOMe})]$ in einer Modellreaktion mit Anilin umgesetzt. Es konnte das Carbamat nachgewiesen werden.^[119] Dieser Reaktionsablauf scheint aber relativ unbedeutend zu sein, da die Komplexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})]$ die oxidative Carbonylierung von Methanol nicht katalysieren.^[48] Während des Katalysezyklus der oxidativen Carbonylierung von Methanol muss aber eine solche Spezies $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Chel})(\text{COOMe})]$ ($\text{Chel} = \text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Ligand) durchlaufen werden.

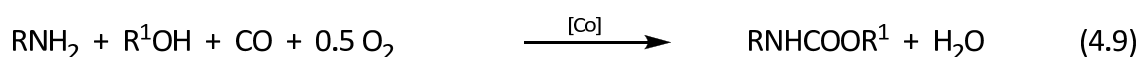
(Der Vollständigkeit halber soll aber auch der unwahrscheinlichere Reaktionsverlauf Erwähnung finden. Dies wäre die Absorption von Kohlenmonoxid durch einen Co(III) -Komplex mit anschließendem Angriff von Anilin. Für diese Reihenfolge spricht die Synthese des literaturbekannten Carbamoylkomplexes $[\text{CpCo}^{\text{III}}(\text{dppe})(\text{ArNHCO})]$, die genau so erfolgte.^[121] Auch *Costa et al.*^[79] schließen nicht gänzlich die Möglichkeit aus, dass ein nukleophiler Angriff auf ein Kohlenmonoxidfragment erfolgt, welches an Co(III) gebunden ist (Gleichungen 4.7 und 4.8).



Dagegen sprechen aber die Ergebnisse von *Harrer* sowie die fehlenden π -Rückbindungsanteile der Co(III)-Fragmente, die für die Bindung von Kohlenmonoxid an Metallionen charakteristisch ist.)

4.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die besten Ergebnisse der oxidativen Carbonylierung von Anilin mittels Cobaltkomplexen können mit einer Katalysatormenge von 2 Mol% erhalten werden. Der Einsatz von halogenidhaltigen Promotoren ist nicht notwendig und hat in unseren Untersuchungen zur Folge keinen signifikanten Einfluss. Dies steht im Widerspruch zu der Literatur.^[46, 50-53] Dort wird explizit auf den Zusatz halogenidhaltiger Promotoren wie NaI – mindestens äquimolaren bis 10-fach molaren Verhältnis zum Cobaltkatalysator – hingewiesen, um vollständige Umsätze und hohe Selektivitäten zu erreichen.



Des Weiteren wurden folgende Reaktionsparameter optimiert: Druck (36 bar CO, 4 bar O₂), Temperatur (165 °C) und Zeit (3 h). Auf den Einsatz von Trocknungsmittel bzw. auf absolutierte Lösungsmittel kann verzichtet werden. Als Intermediat kann nach kurzen Reaktionszeiten in großen Mengen *N,N'*-Diphenylharnstoff beobachtet werden kann. Er unterliegt im Gleichgewicht der Methanolyse zum Carbamat. Hierfür ist ein großer Überschuss Methanol, hohe Temperaturen (> 150 °C) und ein nicht zu hoher Wasseranteil vorteilhaft.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

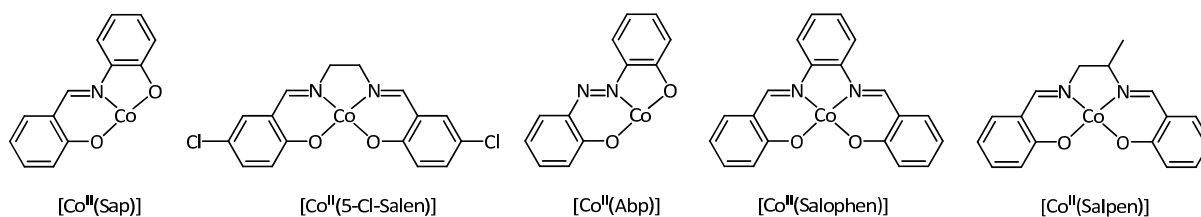


Abbildung 4.41: Erläuterung zu Tabelle 4.31.

Tabelle 4.31: Die aktivsten Cobaltkatalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 2 Mol%.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]_4$	100	98	98
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-Cl-Salen})]$	100	93	93
3	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]$	100	93	93
4	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$	100	91	91
5	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salpen})]$	92	95	87

Reaktionsbedingungen: T = 165 °C, p = 36 bar CO, 4 bar O₂, t = 3 h, n_{Kat}/n_{AN} = 1:50, n_{MeOH}/n_{NB} = 29:1. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Unter optimalen Bedingungen werden mit dem besten Katalysator $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$ (2 Mol%) quantitativer Umsatz und eine Selektivität von 98 % erreicht. Hydrolysestabilere Cobaltkomplexe auf der Basis von 1,10-Phenanthrolin oder Bis-(8-hydroxychinolinen) erweisen sich ebenfalls als sehr aktive Katalysatoren.

Bei Anwendung von geringeren Katalysatorkonzentrationen hat sich wiederum das $[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-Cl-Salen})]$ bewährt (Tabelle 4.32), der den aktivsten Katalysator bei 0.5 Mol% darstellt. Vermutlich ist die hohe Aktivität der Verbindung mit einer besonders hohen Stabilität gegenüber oxidativen Abbau des Komplexes bzw. Liganden verbunden. Auch mit den hydrolyseunempfindlichen Verbindungen auf Bis-(8-hydroxychinolin)-Basis lassen sich gute Ergebnisse erzielen (Einträge 2 und 3). Sie besitzen eine höhere Standzeit als die Standard-Katalysatoren $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$.

4. DIE OXIDATIVE CARBONYLIERUNG VON AMINEN

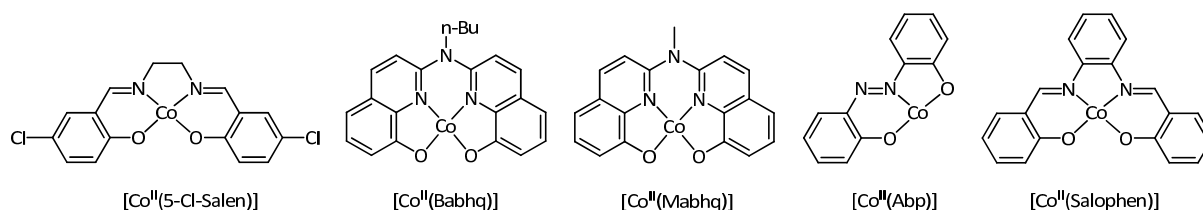


Abbildung 4.42: Erläuterung zu Tabelle 4.32.

Tabelle 4.32: Die aktivsten Cobaltkatalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 0.5 Mol%.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-Cl-Salen})]$	84	80	67
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})]$	73	70	50
3	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$	66	74	49
4	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]$	65	69	45
5	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$	65	64	42

Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 36\text{ bar CO}$, 4 bar O_2 , $t = 3\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:50$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 29:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

Neben dem Standardsubstrat Anilin können auch aliphatische Amine (*n*-Butylamin, *t*-Butylamin) verwendet werden. Dies gilt auch für die verwendeten Alkohole. Neben Methanol konnten auch Ethanol, *n*-Butanol, oder 2,2',2''-Trifluorethanol erfolgreich eingesetzt werden.

Zu den Vorteilen der hier präsentierten Katalysatoren gehört, dass nach relativ kurzen Reaktionszeiten vollständige Umsätze beobachtet werden, die von einem hochselektiven Verlauf der Reaktion begleitet sind. Allerdings werden die TOF-Werte bzw. Raum-Zeit-Ausbeuten der besten Palladiumkatalysatoren mit den billigeren Cobaltkatalysatoren nicht erreicht. Die Präparation der Liganden ist in der Regel nicht aufwendig. Die Kombination aus geringen Herstellungskosten sowie die Möglichkeit der Anwendung von verschiedenen Amin- und Alkoholsubstraten macht die oxidative Carbonylierung von Anilin zu einem attraktiven Verfahren der Carbamatsynthese.

4.8 Literaturverzeichnis für Kapitel 3 und 4

- [1] P. Wehman, L. Borst, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *112*, 23-36.
- [2] S. Cenini, M. Pizzotti, C. Crotti, F. Porta, G. C. S. C. C. La Monica, 1286., *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1984**, 1286-1287.
- [3] P. Wehman, G. C. Dol, E. Moorman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, *Organometallics* **1994**, *13*, 4856-4869.
- [4] S. Cenini, M. Pizzotti, F. Porta, G. La Monica, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *88*, 237-248.
- [5] W. W. Beck, M. Bauder, G. La Monica, S. Cenini, R. Ugo, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 113-118.
- [6] P. Escaffre, A. Thorez, P. Kalck, *J. Mol. Catal.* **1985**, *33*, 87-95.
- [7] J. D. Gargulak, A. J. Berry, M. D. Noiro, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8933-8945.
- [8] F. Metz, Fa. Rhone Poulenc, Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] S. Cenini, C. Crotti, M. Pizzetti, F. Porta, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1243-1250.
- [10] K. J. M. C. A. C. Nomura, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *95*, 203-210.
- [11] S. Bhaduri, H. Khwaja, N. Sapre, K. Sharma, A. Basu, P. G. Jones, G. Carpenter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1313-1321.
- [12] E. Alessio, G. Mestroni, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *291*, 117-127.
- [13] E. Alessio, F. Vinzi, G. Mestroni, *J. Mol. Catal.* **1984**, *22*, 327-339.
- [14] F. Paul, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 269-323.
- [15] P. Wehman, V. E. Kaasjager, W. G. J. de Lange, F. Hartl, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics* **1995**, *14*, 3751-3761.
- [16] D. Gargulak, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3792-3800.
- [17] J. H. Grate, D. R. Hamm, D. H. Valentine, WO 8605179, **1986**.
- [18] J. H. Grate, D. R. Hamm, D. H. Valentine, US 4629804, **1986**.
- [19] F. Ragaini, S. Cenini, *Organometallics* **1994**, *13*, 1178-1189.
- [20] A. Jacob, Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg **2005**.
- [21] S. M. Lee, N. S. Cho, K. D. Kim, J. S. Oh, C. W. Lee, J. S. Lee, *J. Mol. Catal.* **1992**, *73*, 43-49.
- [22] J. Skupinska, M. Karpinska, *Appl. Catal. A* **2004**, *267*, 59-66.
- [23] S. Ozaki, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 457-496.
- [24] D. P. N. Satchell, R. S. C. S. R. Satchell, *Chem. Soc. Rev.* **1975**, *4*, 231-250.
- [25] R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. C. R. Verbanc, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 47-76.
- [26] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2003**.
- [27] J. H. Sundermeyer, *Scriptum zur Vorlesung: Technische Katalyse*, Marburg, Germany, **2008**.
- [28] W. B. Hardy, R. P. Bennett, *Tet. Lett.* **1967**, *8*, 961-962.
- [29] K. Unferverth, R. Höntsch, K. Schwetlick, *J. Prakt. Chem.* **1979**, *321*, 86-92.
- [30] H. Tietz, K. Z. C. Schwetlick, *Z. Chem.* **1985**, *25*, 147-152.
- [31] B. Elleuch, Y. Y. Ben Taarit, Y. Basset, J. Kervennal, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 687-688.

- [32] F. J. Weigert, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1316-1319.
- [33] Y. Izumi, Y. Satoh, K. Urabe, *J. Mol. Catal.* **1992**, *72*, 37-46.
- [34] S. Cenini, F. Ragaini, M. Pizzetti, F. Porta, *J. Mol. Catal.* **1991**, *64*, 179-190.
- [35] A. L. Lapidus, S. D. Pirozhkov, V. E. Sukhov, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 1113-1117.
- [36] F. Ragaini, C. Cognolato, M. Gasperini, S. Cenini, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2886-2889.
- [37] S. Y. Chang, Y. H. Cheng, B.-J. Uang, C. P. Cheng, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2769-2776.
- [38] P. Wehman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Commun.* **1996**, *2*, 217-218.
- [39] F. Mei, Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [40] S. Cenini, F. Ragaini, *Catalysis by Metal Complexes, Vol. 20*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, **1997**.
- [41] P. Giannoccaro, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *142*, 81-84.
- [42] M. D. M. C. Ribeiro da Silva, R. M. Goncalves, A. L. R. Silva, P. C. F. C. Oliveira, B. Schröder, M. A. V. Ribeiro da Silva, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *224*, 207-212.
- [43] M. M. Abd-Elzaher, *Syn. React. Inorg. Met.* **2000**, *30*, 1805-1816.
- [44] R. Santi, A. M. Romano, F. Panella, C. Santini, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *127*, 95-99.
- [45] A. Jacob, S. Wehrshofen, S. Klein, J. H. Sundermeyer, F. Mei, WO 2009095164 A1, **2009**.
- [46] T. W. Leung, B. D. Dombek, US 5194660 A, **1993**.
- [47] S. A. R. Mulla, C. V. Rode, A. A. Kelkar, S. P. Gupte, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *122*, 103-109.
- [48] M. Harrer, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg **2008**.
- [49] D. J. Diaz, A. K. Darko, L. McElwee-White, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4453-4465.
- [50] T. W. Leung, B. D. Dombek, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 205-206.
- [51] G. Li, L. Chen, J. Bao, T. Li, F. Mei, *Appl. Catal. A: General* **2008**, *346*, 134-139.
- [52] A. Orejón, A. Castellanos, P. Salagre, S. Castellón, C. Claver, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 764-768.
- [53] A. Orejon, A. M. Masdeu-Bulto, P. Salagre, S. Castillon, C. Claver, A. Padilla, B. Almena, F. Serrano, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8032-8036.
- [54] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 76. Auflage, Lincoln, USA, **1996**.
- [55] D. K. Mukherjee, C. R. Saha, *J. Catal.* **2002**, *210*, 255-262.
- [56] S. M. Islam, D. P. Mal, B.K., C. R. Saha, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *142*, 169-181.
- [57] S. B. Halligudi, K. N. Bhatt, N. H. Khan, R. I. Kurashy, K. Venkatsubramanian, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2093-2101.
- [58] T. Mizuno, H. Alper, *J. Mol. Catal. A* **1997**, *121*, 119-122.
- [59] F. Benedini, M. Nali, B. Rindone, S. Tollari, S. Cenini, G. La Monica, F. Porta, *J. Mol. Catal.* **1986**, *34*, 155-161.
- [60] G. Maddinelli, M. Nali, B. Rindone, S. Tollari, S. Cenini, G. La Monica, F. Porta, *J. Mol. Catal.* **1987**, *39*, 71-77.
- [61] B. König, *ChiuZ* **1998**, *21*, 136-142.
- [62] S. B. Halligudi, N. H. Khan, R. I. Kurashy, E. Suresh, K. Venkatsubramanian, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *124*, 147-154.

- [63] W.-H. Chung, P. Guo, K.-Y. Wong, C. P. Lau, *J. Electroan. Chem.* **2000**, 486, 32-39.
- [64] S. B. Halligudi, K. N. Bhatt, M. M. T. Khan, *J. Mol. Catal.* **1991**, 68, 261-267.
- [65] M. M. T. Khan, S. B. Halligudi, S. Shukla, Z. A. Shaikh, *J. Mol. Catal.* **1990**, 57, 301-305.
- [66] C. Floriani, G. Fachinetti, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 17-18.
- [67] P. G. Lacroix, F. Averseng, I. Malfant, K. Nakatani, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3825-3835.
- [68] S. Kawasaki, J. Satou, JP 56116755, **1981**.
- [69] I. Niimura, H. Imakomi, JP 59078362, **1984**.
- [70] Y. Kurusu, W. Storck, G. Manecke, *Makromol. Chem.* **1975**, 176, 3185-3200.
- [71] T. J. Collins, R. D. Powell, C. Slebodnick, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8419-8425.
- [72] J. H. Weber, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1965**, 469-471.
- [73] J. Jubb, L. F. Larkworthy, D. C. Povey, G. W. Smith, *Polyhedron* **1993**, 12, 1179-1185.
- [74] J. Magull, A. Simon, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, 615, 81-85.
- [75] C. E. Housmekerides, D. L. Ramage, C. M. Kretz, J. T. Shontz, R. S. Pilato, G. L. Geoffroy, J. A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4453-4468.
- [76] Y.-Q. Liu, X.-R. Zeng, *Acta Cryst. E* **2007**, 63, m2547.
- [77] D. Cummins, D. E. McKenzie, H. Milburn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 130-135.
- [78] E. Bolzacchini, S. Meinardi, M. Orlandi, B. Rindone, *J. Mol. Catal.* **1996**, 111, 281-287.
- [79] G. Costa, F. Mestroni, G. Tauzher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 450-455.
- [80] M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 419-424.
- [81] C. Deraeve, C. Boldron, A. Maraval, H. Mazarguil, H. Gornitzka, L. Vendier, M. Piti, B. Meunier, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 682-696.
- [82] J. Manassen, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 966-968.
- [83] M. Hariharan, F. L. Urbach, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 556-559.
- [84] N. Bresciani, M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 498-502.
- [85] M. Hirotsu, M. Kojima, K. Nkakjima, S. Kashino, Y. Yoshikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 2549-2557.
- [86] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 21. Auflage, Hirzel Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [87] A. Hori, Y. Mitsuka, M. Ohba, H. Okawa, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 337, 113-121.
- [88] G. J. Clarkson, V. C. Gibson, P. K. Y. Goh, M. L. Hammond, P. D. Knight, P. Scott, T. M. Smit, A. J. P. Whiteb, D. J. Williamsb, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 5484-5491.
- [89] A. Huber, L. Müller, H. Elias, R. Klemmt, M. Valko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1459-1467.
- [90] F. Shi, Y. Deng, *Chem. Commun.* **2001**, 443-444.
- [91] F. Shi, Y. Deng, T. SiMa, H. Yang, *Tet. Lett.* **2001**, 42, 2161-2163.
- [92] Y. Li, W.-T. Wong, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2651-2662.
- [93] L. Holleck, R. Schindler, *Z. Elektrochem.* **1956**, 60, 1138-1143.
- [94] S. Patai, *The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy Groups, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1975**.
- [95] F. Benedini, G. Galliani, M. Nali, B. Rindone, S. Tollari, *J. Chem. Soc. B, Perkin Trans. 2* **1985**, 1963-1967.

- [96] H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwedtlick, *Organikum*, 21. Auflage, Viley-VCH, Weinheim, Germany, **2001**.
- [97] P. Tundo, L. Rossi, A. Loris, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2219-2224.
- [98] P. K. Hurlburt, P. J. Kellett, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 576-578.
- [99] P. K. Das, D. Das, A. K. De, *J. Indian Chem. Soc.* **1979**, LVI, 651-655.
- [100] P. K. Das, A. K. De, *J. Indian Chem. Soc.* **1979**, LVI, 562-565.
- [101] S. Brückner, M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 1671-1674.
- [102] M. Green, P. A. Tasker, *J. Chem. Soc. A, Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 3105-3108.
- [103] M. Suzuki, T. Ishiguro, M. Kozuka, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1993-1996.
- [104] M. G. Swanwick, W. A. Waters, *Chem. Commun.* **1970**, 63.
- [105] M. G. Swanwick, W. A. Waters, *Chem. Commun.* **1970**, 930-931.
- [106] M. G. Swanwick, W. A. Waters, *J. Chem. Soc. B, Phys. Org.* **1971**, 1059-1064.
- [107] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, Germany, **1991**.
- [108] L. G. Marzilli, P. A. Marzilli, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 5752-5753.
- [109] L. G. Marzilli, P. A. Marzilli, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1374-1378.
- [110] M. A. Brimble, D. D. Rowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 978-979.
- [111] C. Floriani, M. Puppis, F. Calderazzo, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 209-223.
- [112] G. Fachinetti, C. Floriani, P. F. Zanazzi, A. R. Zanari, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3469-3475.
- [113] G. Costa, F. Mestroni, G. Pellizer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 15, 187-194.
- [114] B. B. Wayland, M. E. Abd-Elmageed, L. F. Mehne, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1456-1460.
- [115] J. Bremer, V. Dexheimer, K. Madeja, *J. Prakt. Chem.* **1981**, 323, 857-863.
- [116] W. G. Schrauzer, R. J. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 93, 1505-1506.
- [117] E. A. Gelder, S. D. Jackson, C. M. Lok, *Chem. Commun.* **2005**, 522-524.
- [118] A. Corma, P. Concepción, P. Serna, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 7266-7269.
- [119] M. Harrer, Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [120] G. Costa, G. Mestroni, G. Pellizer, G. Tauzher, T. Liacari, *Inorg. Nuclear Chem. Letters* **1969**, 5, 515-518.
- [121] Q.-B. Bao, A. L. Rheingold, T. B. O. Brill, *Organometallics* **1986**, 5, 2259-2265.
- [122] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübke, T. Tsumaki, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1933**, 503, 84-130.
- [123] T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1938**, 13, 252-260.
- [124] M. Calvin, C. H. Barkelew, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2267-2273.
- [125] L. Saussine, E. Brazi, A. Robine, H. Mimoun, J. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3534-3540.
- [126] K. Kervinen, Dissertation, University of Helsinki **2005**.
- [127] H. J. Duchstein, *Arch. Pharm.* **1987**, 320, 460-464.
- [128] K. Sakata, Y. Tachifuji, M. Hashimoto, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1990**, 20, 901-908.
- [129] L. M. Proniewicz, K. Bajdor, K. Nakamoto, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 1760-1766.
- [130] L. M. Proniewicz, T. Isobe, K. Nakamoto, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 155, 91-94.
- [131] D. Chen, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1026-1030.
- [132] F. Shi, J. Peng, Y. Deng, *J. Catal.* **2003**, 219, 372-375.
- [133] B. Wan, S. Liao, D. Yu, *Appl. Catal. A* **1999**, 183, 81-84.

- [134] H. Alper, F. W. Hartstock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1141-1142.
- [135] Y. L. Chow, B. Marciniak, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1458-1460.
- [136] V. Raab, M. Merz, J. H. Sundermeyer, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 175, 51-63.
- [137] A. V. Benedetti, M. Ionashiro, E. R. Dockal, *Thermochim. Acta* **1985**, 91, 391-395.
- [138] A. A. Kelkar, D. S. Kolhe, S. Kanagasabapathy, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 172-176.
- [139] P. Giannoccaro, N. Ravasio, M. Aresta, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 451, 243-248.
- [140] S.-Y. Wang, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2004**, 20, 178-179.
- [141] L. H. Vogt, H. M. Faigenbaum, S. E. Wiberley, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 269-277.
- [142] E. C. Niederhoffer, J. H. Timmons, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **1984**, 84, 137-203.
- [143] S. Dzugan, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2528-2532.
- [144] C. L. Bailey, R. D. Bereman, D. P. Rillema, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3149-3153.
- [145] M. Barzaghi, T. Beringhelli, F. Morazzoni, *Congr. Naz. Chim. Inorg.* **1980**, 177-180.
- [146] D. M. Wagnerova, J. Blanck, J. Veprek-Siska, *Collect. Czech. Chem. C* **1982**, 47, 755-765.
- [147] S. N. Pobedinskii, A. A. Trofimenko, V. N. Kolbashov, O. I. Koifman, L. P. Shormanova, *Izv. Vuz. Khim Kh. Tekh.* **1986**, 29, 61-64.
- [148] M. J. Carter, D. P. Rillema, F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 392-400.
- [149] G. Costa, F. Mestroni, *Tet. Lett.* **1967**, 8, 1783-1784.
- [150] G. Costa, F. Mestroni, G. Pellizer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 333-340.
- [151] G. Costa, F. Mestroni, A. Puxeddu, E. Reisenhofer, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2870-2874.
- [152] G. Costa, F. Mestroni, L. Stefani, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 7, 493-501.
- [153] A. Nishinaga, T. Kondo, T. Matsuura, *Chem. Lett.* **1985**, 7, 905-908.
- [154] A. Nishinaga, T. Kondo, T. Matsuura, *Chem. Lett.* **1985**, 9, 1319-1322.
- [155] L.-P. Lee, N. G. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5274-5276.
- [156] E.-P. Luo, Y.-Q. Chai, R. Yuan, *Anal. Lett.* **2007**, 40, 369-386.
- [157] R. Atkins, G. Brewer, E. Kokot, G. M. Mockler, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 127-134.
- [158] A. Böttcher, H. Elias, E. G. Jäger, H. M. Langfelderova, M., L. Mueller, H. Paulus, P. Pelikan, M. Rudolph, M. Valko, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4131-4138.
- [159] D. Chen, A. E. Martell, Y. Sun, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2647-2652.
- [160] D. L. Tomajla, H. Vogt, J. G. Wirth, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 2029-2031.
- [161] V. K. Sivasubramanian, M. Ganesan, S. Rajagopal, R. Ramaraj, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1506-1514.
- [162] A. Chellamani, P. Sengu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 283, 83-92.
- [163] S. Prem Singh, N. S. Venkataramanan, S. Rajagopal, S. P. Mirza, M. Vairamani, P. S. Rao, K. Velavan, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5744-5753.
- [164] J. J. Bozell, B. R. Hames, D. R. Dimmel, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2398-2404.
- [165] K. Kudo, T. Shibata, T. Kahimura, *Chem. Lett.* **1987**, 577-580.
- [166] T. Kurahashi, Y. Kobayashi, S. Nagatomo, T. Tosha, T. Kitagawa, H. Fujii, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8156-8166.
- [167] O. Rotthaus, O. Jarjays, F. Thomas, C. Philouze, C. P. D. Valle, E. Saint-Aman, J.-L. Pierre, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2293 – 2302.
- [168] T. Kurahashi, A. Kikuchi, T. Tosha, Y. Shiro, T. Kitagawa, H. Fujii, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1674-1686.
- [169] S. Park, V. K. Mathur, R. P. Planalp, *Polyhedron* **1998**, 17, 325-330.

- [170] F. Gärtner, Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg **2008**.
- [171] S. Steinhauser, U. Heinz, M. Bartholomä, T. Weyhermüller, H. Nick, K. Hegetschweiler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 4177-4192.
- [172] S. Steinhauser, U. Heinz, J. Sander, K. Hegetschweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1829-1838.
- [173] H.-Y. Zhang, K.-Q. Ye, J.-Y. Zhang, Y. Liu, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **2006**, 46, 1745-1753.
- [174] J. A. Castro, J. Romero, J. A. Garcia-Vazquez, A. Macias, A. Sousa, *Polyhedron* **1993**, 12, 1391-1397.
- [175] F. L. S. Fernandez, B. A. Munoz, A. P. Polo, A. O. Alvarez, C. C. Cabrero, S. C. Miranda, P. S. Carnero, A. Aghmiz, US 0293696 A1, **2007**.
- [176] J. Liu, W. Sun, S. Zheng, C. Xia, *Helvet. Chim. Acta* **2007**, 90, 1593-1598.
- [177] C. Busetto, C. Neri, N. Palladino, E. Perotti, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 129-132.

5 LIGAND- UND KOMPLEXSYNTHESEN

5.1 Synthese der literaturbekannten Liganden und deren Cobaltkomplexe

5.1.1 Synthese von vierzähligen Schiff-Basenliganden und deren Cobalt(II)-Komplexe

5.1.1.1 Synthese der substituierten Salicylaldehyde

Aromatische Aldehyde lassen sich über verschiedene Syntheserouten darstellen. Aus der organischen Chemie sind bekannte, klassische Namensreaktionen die *Bodroux-Tschitschibabin*-,^[1] *Duff*-,^[2] *Gattermann*-,^[3] *Gattermann-Koch*-,^[4] *Reimer-Tiemann*-,^[5] *Sommelet*-^[6] oder die *Vilsmeier-Haack-Reaktion*.^[7] Nach den allgemeinen Regeln der elektrophilen Substitution (S_EAr) ist das Hauptprodukt bei den genannten Namensreaktion in der Regel das *para*-formylierte Phenol.^[8] Zu den *ortho*-selektiven Reaktionen gehören beispielsweise magnesiumvermittelte Formylierung ($MgCl_2/NEt_3$)^[9] oder die *Reimer-Tiemann-Reaktion*.^[5] Zu den Nachteilen der letztgenannten Reaktion gehören die meist niedrig ausfallenden Ausbeuten, die oft 50 % nicht übersteigen.^[10]

Die Salicylaldehydderivate mit den Substituenten 5-F, 5-Cl, 3,5-Cl, 5-Br, 3,5-*t*Bu wurden aus kommerziellen Quellen bezogen. Der 5-CF₃-Aldehyd wurde von *M. Harrer* nach den Literaturvorgaben synthetisiert und zur Verfügung gestellt.^[11]

5.1.1.1.1 Synthese von 5-Methyl- und 5-Methoxysalicylaldehyd

Die Salicylaldehyde, die in der 5-Position mit elektronenschiebenden Gruppen substituiert sind, wurden nach der Methode von *Hofsløkken*^[9] synthetisiert. Als Startmaterialien dienen die *para*-substituierten Phenole (Abbildung 5.1), die in einer *Parr*-Bombe mit *para*-Formaldehyd, $MgCl_2$ und Triethylamin in trockenem Acetonitril umgesetzt wurden. Das

MgCl₂ muss vor Gebrauch mit Thionylchlorid entwässert werden, da Wasserspuren die Aktivität der Lewis-Säure beeinträchtigen und zu massiven Ausbeuteverlusten führen.^[9]

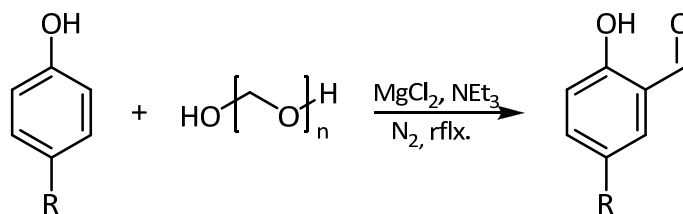


Abbildung 5.1: Synthese von 5-Methyl- und 5-Methoxysalicylaldehyd (mit R = Me, OMe; n = 8-100).^[9]

Es wurden gelbe hochviskose Öle erhalten, die durch Gefriertrocknung von Lösungsmittelresten befreit werden können. Die Ausbeuten an den entsprechenden Salicylaldehyden betragen 63 % (Lit.: 90 %)^[9] für das 5-Methyl- sowie 87 % (Lit.: 97 %)^[9] für das 5-Methoxyderivat.

5.1.1.1.2 Synthese von 2-Chlorsalicylaldehyd

Die Vorschrift von *Hofsløkken* konnte nicht erfolgreich auf Chlorphenole übertragen werden. Die Synthese von 3-Chlorsalicylaldehyd gelang daher über die *Reimer-Tiemann-Reaktion* (Abbildung 5.2).

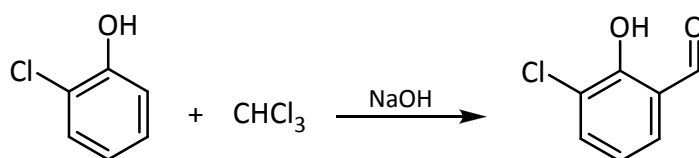


Abbildung 5.2: Synthese von 3-Chlorsalicylaldehyd mittels *Reimer-Tiemann-Reaktion*.^[12]

Zu einer basischen, wässrigen Lösung des 2-Chlorphenols wurde vorsichtig die benötigte Menge Chloroform zugetropft. Dabei muss auf eine langsame Zugabe des Chloroforms geachtet werden, da es ansonsten zu einer heftigen Reaktion kommt. Das Rohprodukt

wurde destillativ im Feinvakuum (ca. 5×10^{-2} bar) gereinigt. Die gewünschte Produkt konnte allerdings nur in einer sehr geringen Menge erhalten werden (Ausbeute 1 %). Wie schon eingangs erwähnt ist die Synthesestrategie über die *Reimer-Tiemann*-Reaktion nur bedingt zur Herstellung von Salicylaldehyden geeignet, da es oft zu einer Verharzung des Eduktes infolge des intermediär erzeugten Dichlorcarbens kommen kann.^[13]

5.1.1.1.3 Synthese von 4-Chlorsalicylaldehyd

Weder mit der magnesiumvermittelten noch mit der *Reimer-Tiemann*-Reaktion ließen sich chlorsubstituierte Salicylaldehyde in zufrieden stellenden Ausbeuten synthetisieren. Zudem können bei der Formylierung von 3-Chlorphenol zwei *ortho*-substituierte Produkte gebildet werden. Daher wurde für die Darstellung von 4-Chlorsalicylaldehyd eine neue Syntheseroute geplant (Abbildung 5.3).

Die 2-Hydroxy-4-chlorbenzoesäure wird mittels LiAlH_4 in THF zu dem korrespondierenden Alkohol reduziert. Aufgrund der hohen Selektivität der Reaktion, die sich in einer Ausbeute von 98 % (Lit.: 100 %^[14]) widerspiegelt, ist kein weiterer Aufreinigungsschritt notwendig.

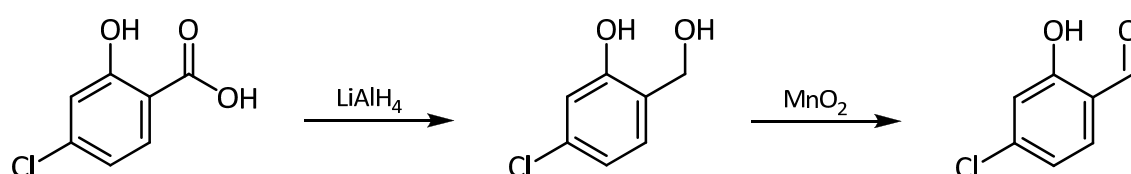


Abbildung 5.3: Synthese von 4-Chlorsalicylaldehyd ausgehend von der 2-Hydroxy-4-chlorbenzoesäure.^[14, 15]

Der zweite Schritt der Reaktionssequenz besteht aus der Oxidation mit aktiviertem Braunstein (Fa. Merck) in Dichlormethan.^[15] Nach Filtration über Celite und Entfernen des Lösungsmittels kann der Aldehyd mit 67%iger Ausbeute erhalten werden. Die Gesamtausbeute über zwei Stufen beträgt 66 %. Aufgrund der hohen Ausbeute und einem mäßigem Arbeitsaufwand ist die Reaktionsführung aus Abbildung 5.3 zur Erzeugung von elektronenarmen Salicylaldehyden der klassischen Formylierungsreaktionen vorzuziehen.

5.1.1.1.4 Synthese von 5-Trifluormethylsalicylaldehyd

Für die Darstellung von Salicylaldehydderivaten mit elektronenziehenden Substituenten, deren Benzoessäurederivate nicht kommerziell erhältlich sind, kann als Alternative zur Reaktionssequenz aus Abbildung 5.3 eine Variante der *Vilsmeier-Haack*-Formylierung angewendet werden. Diese hat sich zur Darstellung von *para*-Trifluormethylsalicylaldehyd bewährt.^[11] Dabei wird von 2-Brom-4-trifluorphenol ausgegangen, das mit *n*-Butyllithium umgesetzt wird (Abbildung 5.4). Bei dem analogen Brom-Magnesium-Austausch besteht Explosionsgefahr,^[16] weswegen auch die Synthese mittels Brom-Lithium-Austausch nur unter Schutzmaßnahmen erfolgen sollte.

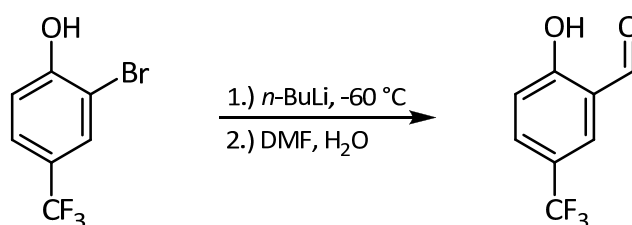


Abbildung 5.4: Synthese von 5-CF₃-Salicylaldehyd.^[11]

Die lithiierte Spezies wird mit DMF abgefangen und im Anschluss zu dem Aldehyd hydrolysiert. Die Ausbeute beträgt nach *Harrer* 69 %.^[11]

5.1.1.2 Synthese der vierzähligen Schiff-Basenliganden

Die Nummerierung der Kohlenstoffatome bzw. Protonen der Schiff-Basenliganden erfolgt in Anlehnung an die Literatur^[17-20] und ist in Abbildung 5.5 wiedergegeben.

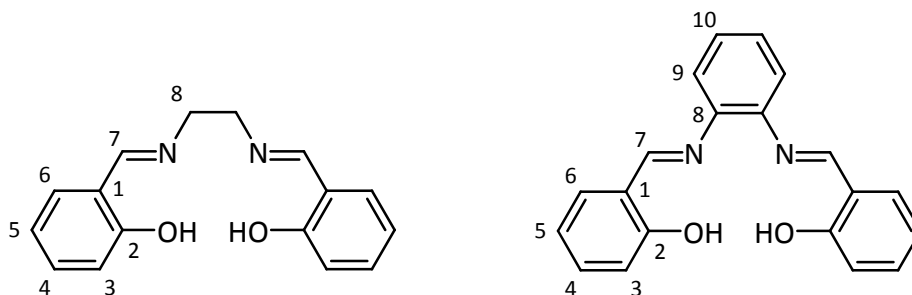


Abbildung 5.5: Nummerierung der Kohlen- und Wasserstoffatome der Schiff-Basenliganden Salen (links) und Salophen (rechts).

5.1.1.2.1 Die Synthese der Salen-Liganden durch Kondensation

Die herkömmliche Darstellungsweise der Salen- und Salophen-Liganden besteht in der Umsetzung von zwei Äquivalenten eines aromatischen *o*-Hydroxyaldehyds bzw. Ketons mit einem 1,2-Diamin unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Wasser (Abbildung 5.6).^[21]

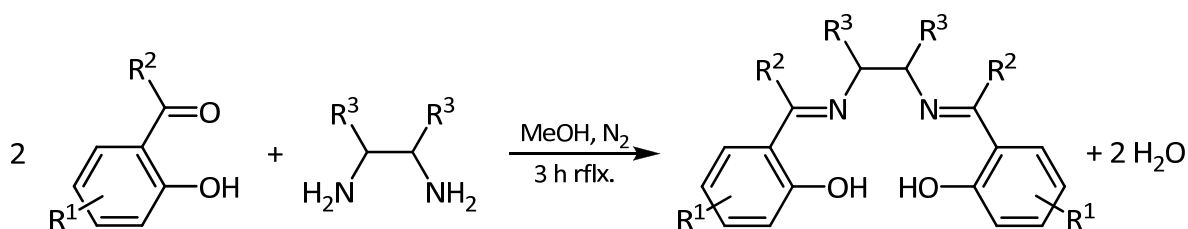


Abbildung 5.6: Darstellung der Salen-Liganden durch Kondensation. Die Platzhalter R¹-R³ zeigen die strukturellen Variationsmöglichkeiten der Ligandklasse auf.^[21]

Die Salen-Liganden sind gelbe, luftstabile Substanzen, die unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Hexan sind. Dagegen lassen sich die meisten Derivate entweder in Chloroform, Dichlormethan oder noch polareren Lösungsmitteln wie DMSO oder DMF lösen. In Alkoholen besteht nur eine mäßige Löslichkeit, die durch Überführen in das entsprechende Phenolat gesteigert werden kann.^[22] Daher werden Methanol^[19, 23] oder Ethanol,^[22, 24, 25] als Lösungsmittel in den Ligandsynthesen verwendet, da die Verbindungen oft schon während der Reaktion ausfallen.

Die Synthese der Liganden muss nicht zwangsläufig unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden.^[22, 23] In der Literatur wird aber die Darstellung der Chelatliganden unter Schutzgasatmosphäre bevorzugt.^[19, 24, 26, 27] Nach Filtration des Feststoffes wird der Filterkuchen mit Methanol gewaschen. Im Anschluss kann durch Einengen des Lösungsmittels sowie Kühlen auf 4 °C aus der Mutterlauge noch weiterer Ligand gewonnen werden. Die erhaltenen Feststoffe sind in der Regel analysenrein und werden meist in Ausbeuten von mehr als 90 % isoliert.

Die literaturbekannten Liganden **L1-L4**, **L6-L12**, **L22-L25**, **L28-L30** (siehe Experimententeil) wurden nach dieser Verfahrensweise hergestellt (Abbildung 5.6). Die entsprechenden Literaturverweise können im Experimententeil gefunden werden. Ausgenommen hiervon sind **L5** und **L33**, die als Cobaltkomplexe von *M. Harrer* zur Verfügung gestellt wurden.^[11] Die Cobaltkomplexe der Liganden **L32**, und **L34** wurden von *F. Mei* synthetisiert und sind auch von *Mei* auf ihre katalytische Aktivität getestet worden.^[28] Die Darstellung der Liganden und Cobaltkomplexe von *Harrer* und *Mei* erfolgte analog zu den hier beschriebenen Synthesen (vgl. **L1**).

Abbildung 5.7 zeigt ein typisches ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) eines Salen-Liganden (hier: H₂(3-Cl-Salen), **L9**). Es werden zwei Singuletts mit jeweils einer Intensität von zwei Protonen bei $\delta = 14.09$ ppm (C_{Ar}-OH) und $\delta = 8.33$ ppm (CH=N) beobachtet. Das Aufspaltungsmuster im Aromatenbereich zeigt einen 1,2,3-Trisubstituierten Aromaten. Die Protonen der Methylengruppe sind homotop. Aus diesem Grund diese zu einem Signal bei $\delta = 3.98$ ppm zusammen.

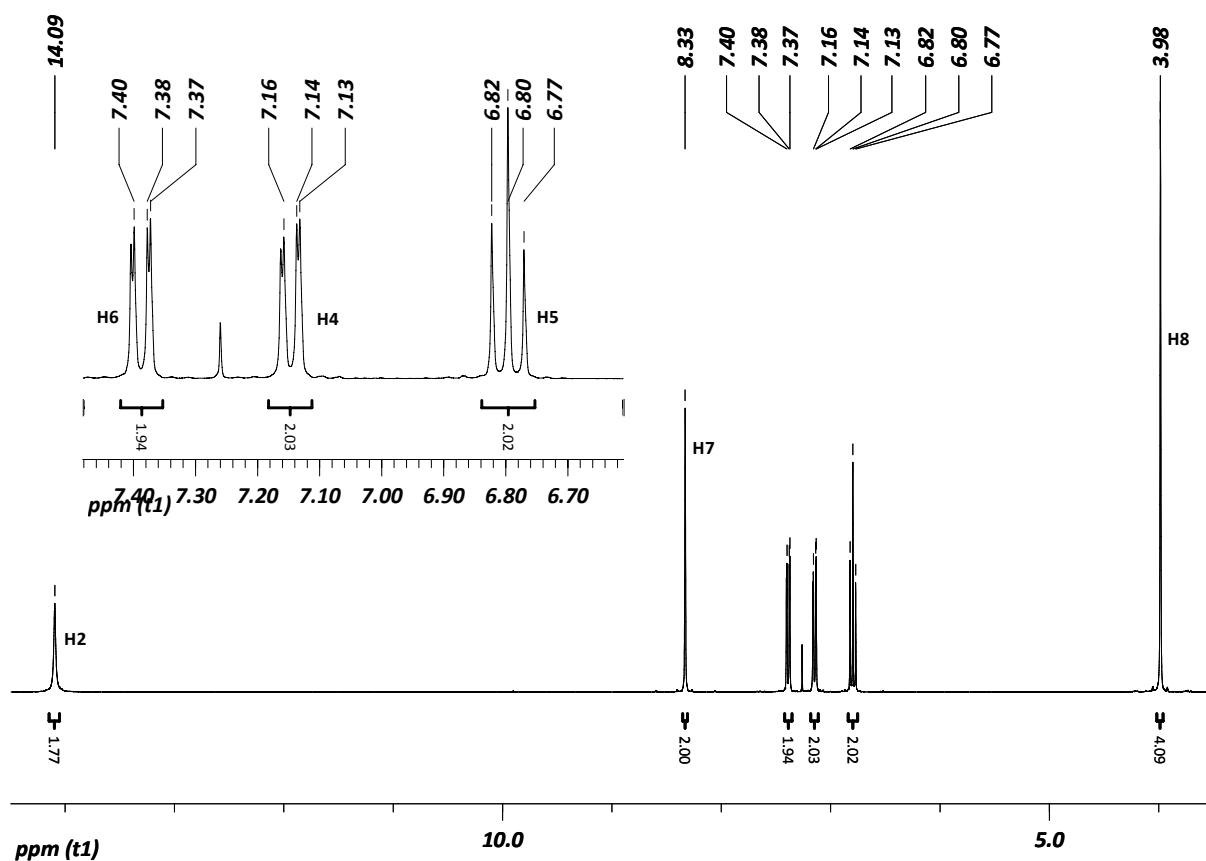


Abbildung 5.7: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $\text{H}_2(3\text{-Cl-Salen})$, L9.

Das Azomethinkohlenstoffatom weist im zugehörigen ^{13}C -NMR-Spektrum die größte Tieffeldverschiebung auf ($\delta = 166.2$ ppm). Signifikant ist zudem das Signal für $\text{C}_{\text{Ar-OH}}$ bei 157.3 ppm. Die Resonanz der Kohlenstoffatome der Ethylenbrücke wird bei 59.0 ppm beobachtet.

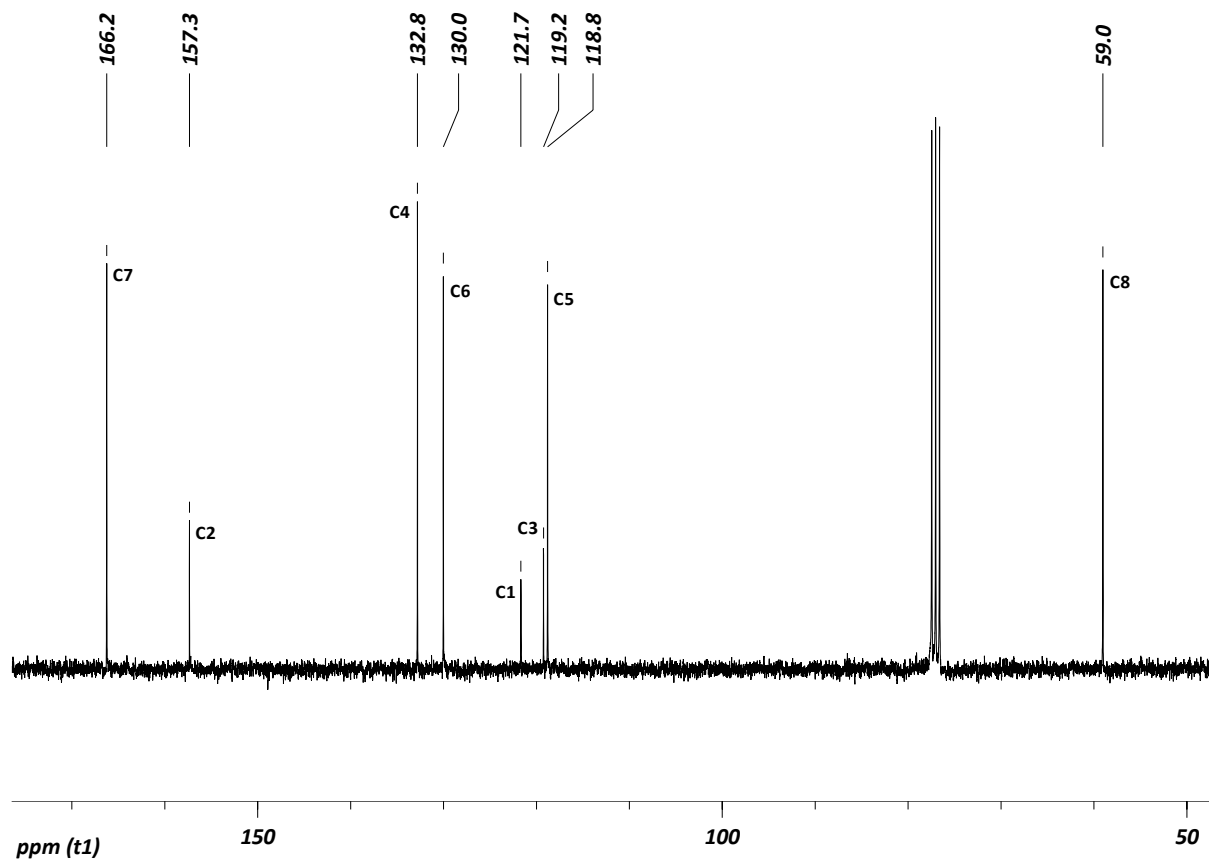


Abbildung 5.8: ^{13}C -NMR-Spektrum (75.5 MHz, CDCl_3) von $\text{H}_2(3\text{-Cl-Salen})$, L9.

Die NMR-Daten der von dem Salicylaldehyd abgeleiteten Schiff-Basen wurden bereits detailliert in der Literatur diskutiert.^[24, 29, 30] In diesem Zusammenhang wird die in Abbildung 5.9 gezeigte Keto-Enol-Tautomerie erwähnt.

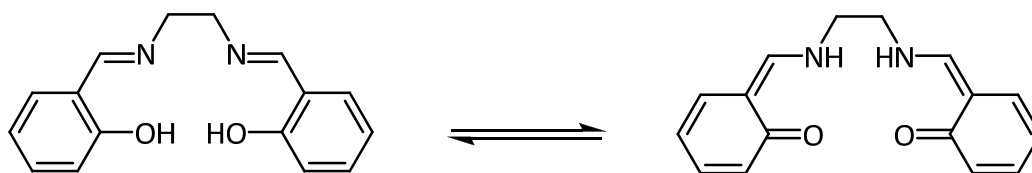


Abbildung 5.9: Mögliche Keto-Enol-Tautomerie des $\text{H}_2(\text{Salen})$.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sprechen allerdings dafür, dass die Salen-Liganden in der Enolform vorliegen. Würde das Keto-Tautomer die bevorzugte Form sein, dann müsste eine Tieffeldverschiebung des Azomethinprotons auftreten.^[31] Begleitet würde die

Tieffeldverschiebung von einer Aufspaltung des Singulett in ein Dublett, was von der Kopplung mit den H-Kernen der NH-Gruppen herrührt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ließe sich die chinoide Form durch ein Signal der Ketogruppe im Bereich von 180 ppm beweisen.^[24, 30, 32]

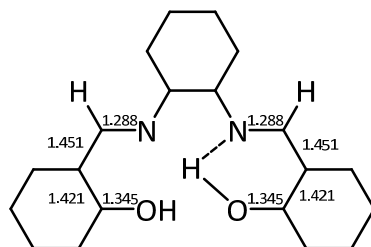


Abbildung 5.10: Durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Bindungslängen des freien H₂Salophen-Liganden.^[33]

Bresciani et al.^[33] haben anhand der Kristallstrukturen des freien Liganden die Resonanzstrukturen der Verbindungen diskutiert. Die Argumentation basiert auf den Veränderungen der Bindungslängen, wenn der Wechsel von der Enolimin- zur Ketaminform vollzogen wird (Abbildung 5.10). In dem freien Liganden dominiert laut *Bresciani* eindeutig die Enolaminform.

5.1.1.2.2 Die Synthese der Salophen-Liganden durch Kondensation

Auch die Salophen-Liganden werden durch Kondensation eines Diamins mit zwei Äquivalenten Salicylaldehyd dargestellt (Abbildung 5.11). Dabei wird die gleiche Herstellungsweise wie für die Salen-Liganden angewendet (5.1.1.2.1).

Allerdings sind die aromatischen Amine im Vergleich mit den aliphatischen Pendants deutlich reaktionsträger,^[8] so dass meistens die säurekatalysierte Variante bevorzugt wird.^[8, 20, 24, 34, 35] Weitere Maßnahmen beinhalten das Arbeiten mit einem Wasserabscheider^[8] oder die Adsorption des Wassers mit Molsieb.^[36]

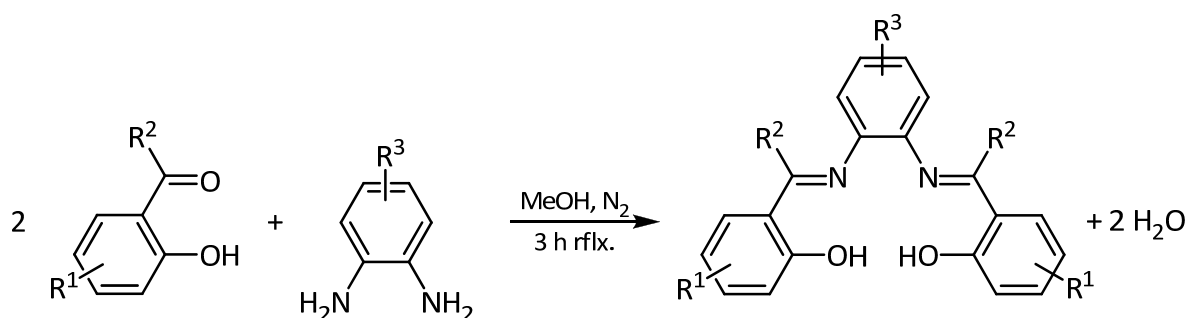


Abbildung 5.11: Darstellung der Salophen-Liganden durch Kondensation. Die Platzhalter R^1 - R^3 zeigen die strukturellen Variationsmöglichkeiten der Ligandklasse auf.

Die Löslichkeit der orangen Salophen-Liganden ist im Allgemeinen etwas schlechter als die der Salen-Liganden. Aber auch diese sind größtenteils in Chloroform, Dichlormethan oder DMSO löslich.

Die literaturbekannten Liganden **L13-L21** und **L26** (siehe Experimentalteil) wurden nach der Verfahrensweise aus Kapitel 5.1.1.2.1 synthetisiert. Die entsprechenden Literaturverweise können im Experimentalteil gefunden werden. Ausgenommen hiervon ist **L27**, der als Cobaltkomplex von *M. Harrer* zur Verfügung gestellt wurde.^[11] Die Cobaltkomplexe der Liganden **L26**, **L35** und **L38** wurden von *F. Mei* synthetisiert und sind auch von *Mei* auf ihre katalytische Aktivität getestet worden.^[28] Die Darstellung der Liganden und Cobaltkomplexe von *Harrer* und *Mei* erfolgte analog zu den hier beschriebenen Synthesen (vgl. **L13**).

5.1.1.2.3 Synthese der α -substituierten vierzähligen Schiff-Basenliganden

Die α -substituierten Salen-Liganden (Abbildung 5.6; R^1 und $R^3 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$ ^[37] oder Ph ^[38]) lassen sich problemlos darstellen. Dagegen gestaltet sich die Synthese von $\text{H}_2(\alpha\text{-Ph-Salophen})$ weitaus schwieriger. Der Ligand wurde 2007 erstmalig in einem japanischen Patent veröffentlicht.^[39] Leider sind die experimentellen Details nur in japanischer Sprache zugänglich.

Eigene Versuche, den Liganden durch eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion nach Abbildung 5.12 zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich. Auch verlängerte Reaktionszeiten

und/oder das Abtrennen des gebildeten Wassers mit einem Wasserabscheider in Toluol als Lösungsmittel führten nicht zum Ziel.

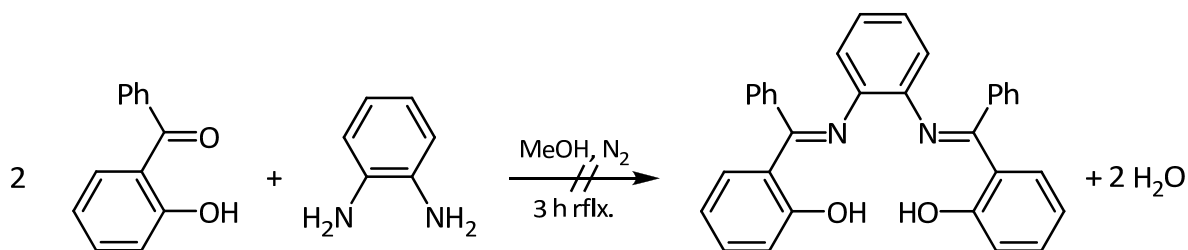


Abbildung 5.12: Versuchte Kondensation von 2-Hydroxybenzophenon mit 1,2-Phenyldiamin von $H_2(\alpha\text{-Ph-Salophen})$.

Atkins et al.^[40] publizierten 1985 einen chloresubstituierten $\alpha\text{-Ph-Salophen}$ liganden, der schrittweise aufgebaut wird. Dabei wird zuerst das Monokondensat dargestellt (Abbildung 5.13). Damit akzeptable Ausbeuten erhalten werden, muss das gebildete Wasser mit Triethylorthoformiat abgefangen werden. Die Aufgabe des Piperidins besteht im Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindung des Ketons durch Deprotonierung der OH-Gruppe. Ungeachtet der eingesetzten Stöchiometrie der Edukte wird immer nur das Monokondensationsprodukt erhalten, was auch durch eigene Versuche bestätigt wurde.

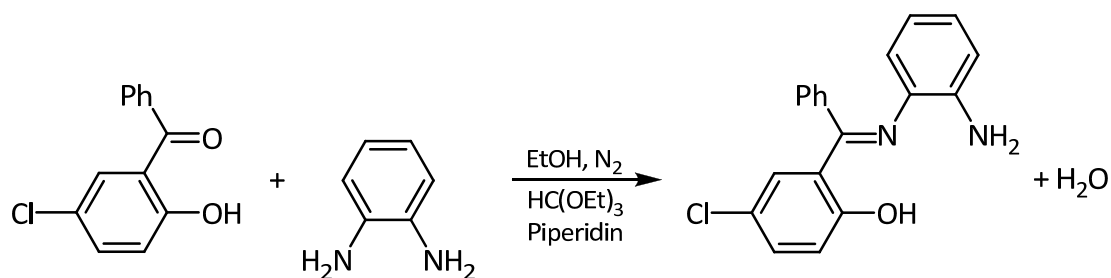
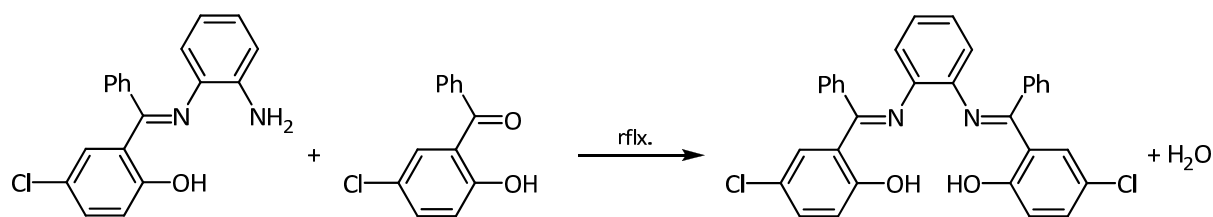


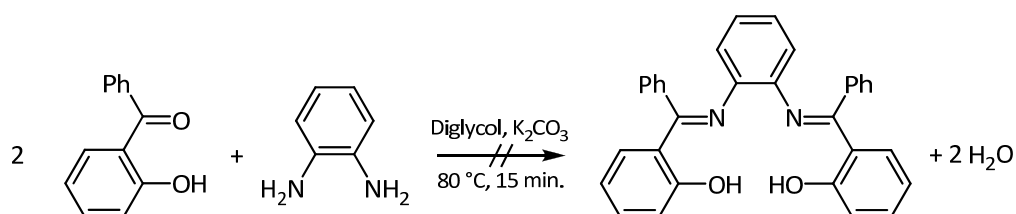
Abbildung 5.13: Synthese des Monokondensats nach *Atkins*.^[40]

Im zweiten Schritt der *Atkins*'schen Synthese wird das Monokondensat mit einem weiteren Äquivalent 5-Chloro-2-hydroxybenzophenon ohne zusätzliches Lösungsmittel zur Reaktion gebracht (Abbildung 5.14).

Abbildung 5.14 Synthese von $H_2(\alpha\text{-Phenyl-5-Chloro-Salophen})$ nach *Atkins*.^[40]

Obwohl die Synthese substituierter $\alpha\text{-Ph-Salophen-Derivate}$ per Kondensationsreaktion in der Literatur beschrieben ist,^[40-42] ließ sich das $H_2(\alpha\text{-Ph-Salophen})$ nicht über die bekannten Syntheserouten darstellen.

Auch die Synthese der Schiff-Base in Anlehnung an die Vorschrift von *Mura*^[43] blieb erfolglos. Dazu wurde das 2-Hydroxybenzophenon mit Kaliumcarbonat in Diethylenglycol (Diglycol) gemischt und auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Diamin ebenfalls in Diethylenglycol gelöst und zu der Suspension getropft (Abbildung 5.15). Entgegen der Beschreibung von *Mura* fiel die Verbindung während der Synthese nicht aus. Bei der massenspektrometrischen Untersuchung (ESI-MS, MeOH) konnte kein der Schiff-Basenligand identifiziert werden.

Abbildung 5.15: Versuchte Synthese von $H_2(\alpha\text{-Ph-Salophen})$ in Anlehnung an *Mura*.^[43]

Wie schon die Arbeiten von *Atkins* gezeigt haben, muss das während der Kondensationsreaktion gebildete Wasser abgefangen werden. *Retbøll et. al.*^[44] verfolgen eine andere Strategie. Das 2-Hydroxybenzophenon wird mit Ammoniak in das Ketimin überführt. In der folgenden Transaminierungsreaktion entweicht der Ammoniak aus der Lösung, was eine mögliche Rückreaktion ausschließt. Anstelle von Ammoniak wurde in den eigenen Versuchen der einfacheren Handhabbarkeit wegen *n*-Propylamin benutzt (Abbildung 5.16).^[45]

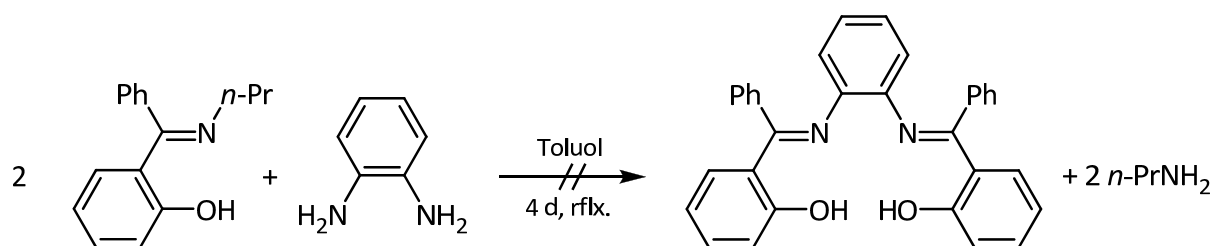


Abbildung 5.16: Versuchte Synthese von $H_2(\alpha\text{-Ph-Salophen})$ in Anlehnung an Retbøll.^[44]

Der Reaktionsverlauf wurde per DC verfolgt und nach mehreren Tagen abgebrochen, da nur die Eduktspots zu identifizieren waren.

Alle Versuche, den Liganden mittels einer Kondensationsreaktion aufzubauen, schlugen fehl. Ein alternativer synthetischer Ansatz ergibt sich aus der ausgeprägten Reaktivität der Iminfunktionalität gegenüber Nukleophilen. C-N-Doppelbindungen reagieren in der Regel mit Lithiumorganylen unter C-Alkylierung bzw. C-Arylierung.^[46-49] Es ist z. B. literaturbekannt, dass die Iminoeinheiten des komplexierten Salophen-Liganden in $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{Salophen})\text{Cl}_2]$ mit $\text{Mg}(\text{Mes})\text{Br}$ (Mes = Mesityl) in 7-Position zu dem doppelt C-arylierten Chelatliganden reagieren.^[50]

In einem ersten Versuch wurde $H_2(\text{Salophen})$ in einer etherischen Lösung bei 0°C mit sechs Äquivalenten Phenyllithium behandelt (Abbildung 5.17). Wegen der Deprotonierung der phenolischen OH-Gruppe wurde ein Überschuss an Lithiumreagenz eingesetzt. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen und ein weißer Feststoff in 98 %iger Ausbeute isoliert. Die Charakterisierung erfolgte per NMR-Spektroskopie bzw. Massenspektrometrie (EI-MS). Im Massenspektrum können neben dem Molekülionenpeak ($M^+ = 472$) noch folgende charakteristische Fragmente gefunden werden: $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}^+$ (289), $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NO}^+$ (274), $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NO}^+$ (198), $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}^+$ (184), $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}^+$ (108).

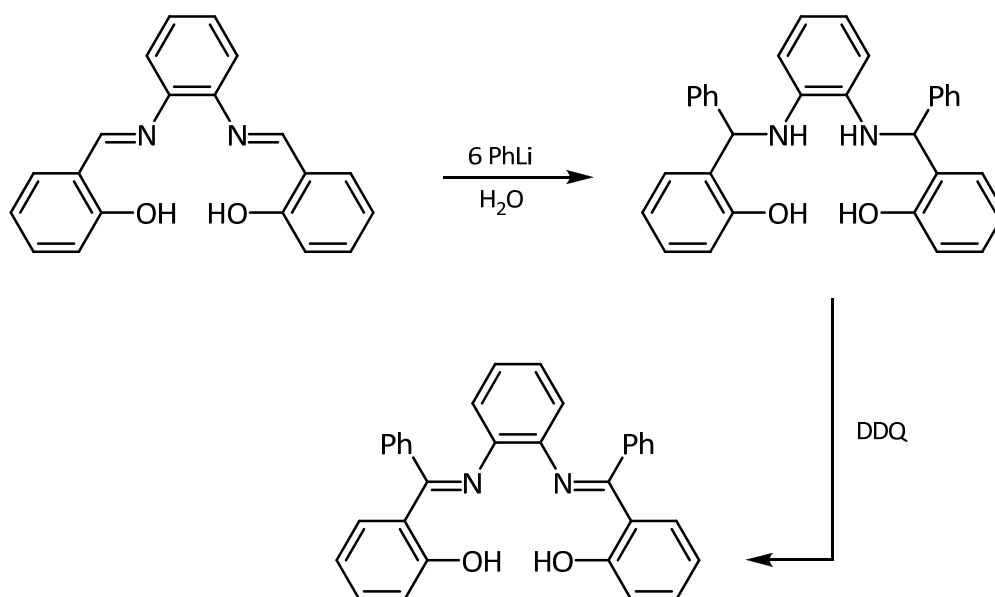


Abbildung 5.17: Synthese des $H_2(\alpha\text{-Ph-Salophen})$ in Anlehnung an die Literatur.^[50, 51]

Im ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d_6 -DMSO) spalten die zugehörigen OH- (9.64, 9.63 ppm) und Methinprotonen (5.93, 5.91 ppm) in jeweils zwei Signale mit einem Integralverhältnis von 1:1 auf. Die Resonanz des Iminokohlenstoffatoms ist im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht mehr zu beobachten. Stattdessen ist bei 69.8 ppm das Signal von dem Methinkohlenstoffatom zu finden.

Die weitere Umsetzung der Zwischenstufe mit DDQ (2,3-Dichloro-5,6-dicyanobenzophenon) erfolgte in Benzol. Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus Methanol wurde der Schiff-Basenligand in einer Ausbeute von 36 % erhalten. Die mäßige Ausbeute ist wahrscheinlich auf die heterogene Reaktionsführung als Folge der schlechten Löslichkeit der Zwischenstufe in Benzol zurück zu führen. Längere Reaktionszeiten könnten hier hilfreich sein. Der Austausch von Benzol gegen Toluol ist nicht zu empfehlen, da nach Aussage von *Strekowski*^[51] geringere Ausbeuten erhalten werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) des $\text{H}_2(\alpha\text{-Ph-Salophen})$ zeigt neben einem Singulett bei 14.20 ppm (2 H, OH) vier Multipletts im aromatischen Bereich, wobei letztere ein Integralverhältnis von 8:8:4:2 aufweisen. Eine größere Aussagekraft besitzt das zugehörige ^{13}C -NMR-Spektum (75 MHz). Das Signal der C-N-Gruppierung ist bei 173.8 ppm zu beobachten und ist im Vergleich zu anderen Schiff-Basenliganden extrem tieffeldverschoben.

(Tabelle 5.1). Zu dem aufgenommenen Signalsatz des Weiteren die Resonanz des C_{Ar}-OH Kohlenstoffatoms bei 162.6 ppm sowie zwölf weitere Signale aromatischer C-Atome im Bereich von 116.9 bis 138.4 ppm.

Tabelle 5.1: Die Resonanz des Iminokohlenstoffatoms verschiedener Salophen-Derivate.

Verbindung	δ [ppm], <i>d</i> ₆ -DMSO	Verbindung	δ [ppm], CDCl ₃
H ₂ (5-Br-Salophen)	161.8	H ₂ (5-F-Salophen)	162.1
H ₂ (5-Me-Salophen)	163.5	H ₂ (3,5- <i>t</i> Bu-Salophen)	164.0
H ₂ (Salophen)	163.9	H ₂ (α -Ph-Salophen)	173.8

Das berechnete Isotopenverhältnis des Molekülionenpeaks der Verbindung stimmt mit dem gefundenen (HMRS-ESI, MeOH) überein.

Parallel zur Synthese des α -substituierten Liganden wurde noch zusätzlich eine Templatsynthese entwickelt, nach der der Co(II)-Komplex schließlich dargestellt wurde (siehe 5.1.1.3).

5.1.1.3 Synthese der Cobalt(II)-Komplexe mit vierzähligen Schiff-Basenliganden

5.1.1.3.1 Umsetzungen der Liganden mit Co(II)-Salzen

Die gängigste Methode zur Darstellung der Co(II)-Komplexe ist die Umsetzung des jeweiligen Liganden mit Cobalt(II)-Acetat in methanolischer Lösung.^[52-56] Der Ligand wird dazu in Methanol vorgelegt. Die Löslichkeit der Schiff-Basenliganden kann durch Zugabe von Natronlauge^[22] und/oder gelinden Erwärmen gesteigert werden.^[56] Alternativ können auch DMF^[18, 57] oder DMSO^[57] verwendet werden. Jedoch sind auch die Co(II)-Komplexe in polareren Solventien löslicher.^[57] Die Zugabe des Cobalt(II)-Salzes kann als Feststoff oder als methanolische bzw. wässrige Lösung erfolgen. Im Anschluss wird die Mischung drei Stunden unter Rückfluss erhitzt, der Feststoff abfiltriert, mit Methanol und Wasser gewaschen und im

Feinvakuum getrocknet. Die Co(II)-Salenkomplexe besitzen meist eine rötlich Farbe, während die Salophen-Komplexe herkömmlicherweise braun sind. In den Komplexen ist das Cobaltion quadratisch planar vom Liganden koordiniert und liegt im d^7 -*low-spin*-Zustand vor.^[18, 58]

Nach der beschriebenen Vorschrift wurden folgende Komplexverbindungen analysenrein isoliert: **1-4, 6-16, 18-25, 28-30** (Experimentalteil). Falls eine weitere Aufreinigung der Komplexe nötig ist, empfiehlt sich die Umkristallisation aus Methanol oder Ethanol.

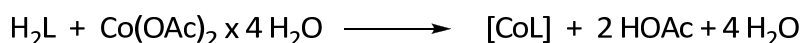


Abbildung 5.18: Synthese der Co(II)-Komplexe.

Harre^[11] konnte in seiner Diplomarbeit aufzeigen, dass bei Verwendung von $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ auch trinukleare $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}\text{-Co}^{\text{II}}$ -Komplexe gewonnen werden können. Es handelt sich hierbei um Cobaltacetat-verbrückte $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{But-Salen})]$ -Dimere. Die Struktur wurde durch Analyse des Cobaltgehaltes sowie Kristallstrukturanalyse verifiziert. Unter Sauerstoffzutritt können auch Co(III)-Verbindungen mit der Zusammensetzung $[\{\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$ erhalten werden.^[59-62] Das Entfernen des überschüssigen Co(II)-Acetats ist schwierig. In diesem Fall empfiehlt es sich, die Komplexsynthese zu modifizieren, indem $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ in Kombination mit einer Base (NaOH) verwendet wird.^[63, 64] Anstelle von NaOH hat sich Triethylamin bewährt. Die Durchführung der Komplexierungsreaktion ist analog zu der Darstellungsweise mit Co(II)-Acetat.

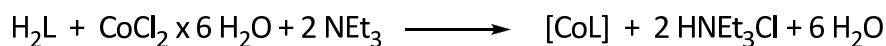


Abbildung 5.19: Alternative Synthese der Co(II)-Komplexe mittels CoCl_2 und NEt_3 .

5.1.1.3.2 Synthese unter Ausnutzung des Templateffektes

Die dritte Darstellungsmöglichkeit der Co(II)-Komplexe ist die Templatsynthese (Abbildung 5.20).^[65-67] Eigene Arbeiten an Co(II) N_4 -Komplexen haben ergeben, dass diese oft nur in einer unzureichenden Reinheit gewonnen werden konnten, was das mehrmalige Umkristallisieren der Verbindungen nötig macht.^[68] Die Eintopfsynthese wurde nur zur Herstellung des Komplexes [Co^{II}(Salpen)] angewendet, da der Ligand nicht in der gewünschten Reinheit isoliert werden konnte. Das Ausfällen des Liganden aus methanolischer Lösung mit Wasser als auch das Entfernen des Lösungsmittels ergaben gelbe, ölige Rückstände mit unzureichender Reinheit. Es wurde versucht, diese durch Umkristallisation aus 1:1-Gemischen von Ethanol/Hexan aufzureinigen. Parallel hierzu wurde [Co^{II}(Salpen)] mittels Templatsynthese in Reinform dargestellt. Die in Abbildung 5.20 gezeigten Komplexbausteine wurden in Methanol gelöst und drei Stunden in der Siedehitze gerührt. Nach Abkühlen des Lösungsmittels fiel ein roter Feststoff aus. Die Verbindung **31** konnte in einer Ausbeute von 90 % isoliert werden.

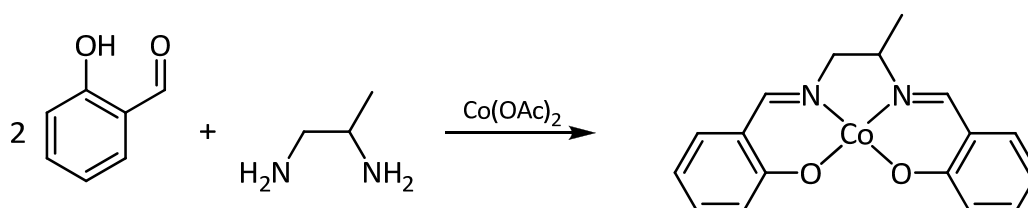


Abbildung 5.20: Synthese von [Co^{II}(Salpen)] mittels Templatsynthese nach Wu.^[65]

5.1.1.3.3 Synthese von $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})]$

Parallel zur Synthese des Liganden $\text{H}_2(\alpha\text{-Ph-Salophen})$ wurde die Darstellung des entsprechenden $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexes mittels Templatsynthese entwickelt. Diese weicht von der literaturbekannten Verfahrensweise ab,^[65] da sich der Komplex nicht aus 2-Hydroxybenzophenon, 1,2-Phenylendiamin und $\text{Co}(\text{II})$ -Acetat aufbauen lässt. Zuerst wurde das Monokondensat aus 2-Hydroxybenzophenon und 1,2-Phenylendiamin nach *Atkins et al.*^[40] (siehe Abbildung 5.13) dargestellt. Da dieses Molekül nicht ohne weiteres mit einem zweiten Ketonäquivalent reagiert, wurde das zweite Äquivalent in Gegenwart von $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ als Templatbildner umgesetzt. Die Suspension wurde 3 Tage in der Siedehitze gerührt, wobei ein brauner Feststoff ausfiel, der abfiltriert und mit Methanol sowie Wasser gewaschen wurde. Der Komplex konnte in einer Ausbeute von 60 % erhalten werden.

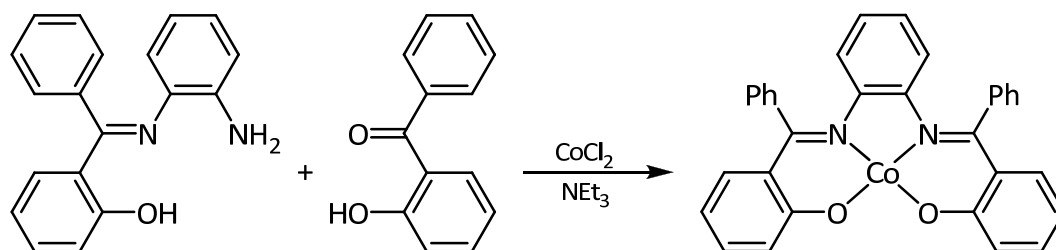


Abbildung 5.21: Synthese von $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})]$ mittels Templatsynthese.

Durch Gasdiffusion von Diethylether in eine gesättigte Toluol-Pyridin-Lösung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})]$ konnten bei Raumtemperatur geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Molekülstruktur des Pyridinadduktes $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$ ist zusammengesetzt aus einzelnen Molekülen von $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$, die übereinander gestapelt sind, wobei die Elementarzelle aus vier Formeleinheiten besteht (monoklin, $\text{P2}_1/\text{n}$). Die Liganden nehmen eine quadratisch pyramidale Anordnung um das Cobaltatom ein.

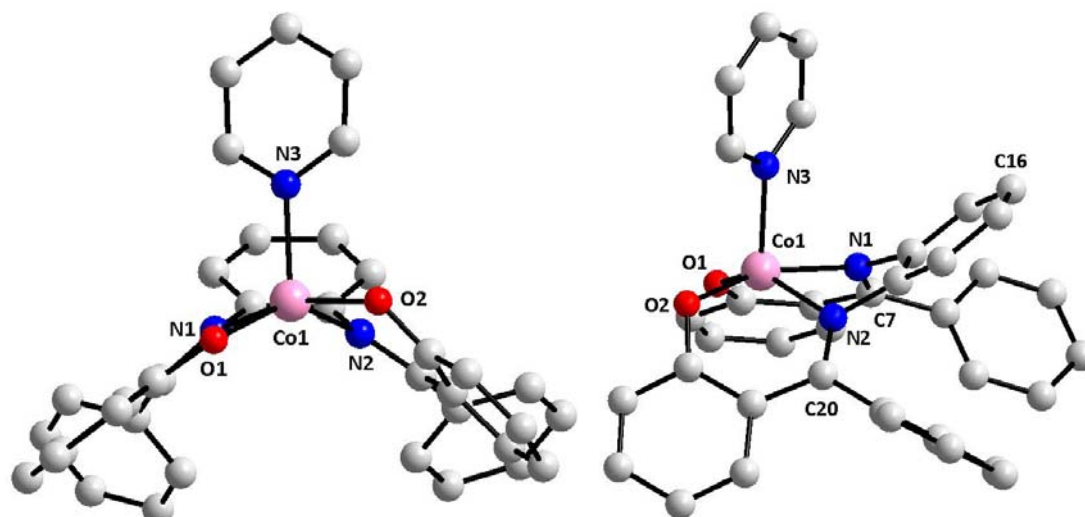


Abbildung 5.22: Die Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$, dargestellt in zwei Perspektiven. Der Übersichtlichkeit wegen sind die Wasserstoffatome nicht mit abgebildet.

Die Konformation des Salophen-Liganden wird am besten als sattelförmig beschrieben (*umbrella shape*), denn die beiden von den Salicylaldehydringen aufgespannten Ebenen stehen in einen Winkel von $82.1(9)^\circ$ zueinander. Neben dem *Doming-Effekt*, der vor allem von der Pyridinligation herrührt, ist für die starke Verdrillung des Liganden auch der sterische Anspruch der α -Phenylringe verantwortlich. Die Konsequenz hieraus ist, dass das Atom O2 aus der Ebene O1-N1-N2 um 0.732 \AA herausragt. In dem Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})(2\text{-Melmd})]$ beträgt der vergleichbare Abstand zu O2 gerade einmal die Hälfte (0.336 \AA).^[58] Als Folge dessen werden für die Bindungswinkel O1-Co-N2 und O2-Co-N1 unterschiedliche Werte beobachtet (Tabelle 5.3).

Das chelatisierte Cobaltatom tritt in $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$ um 0.43 \AA (Lit.: 0.45 \AA , $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})(2\text{-Melmd})]$)^[58] aus der Ebene O1, O2, N1, N2 hervor und ist in Richtung des Pyridinliganden orientiert.

Die Diaminspacereinheit unterliegt in $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$ einer starken Verdrillung. Das Kohlenstoffatom C16 der Phenylendiamineinheit ist $1.92(2) \text{ \AA}$ von der Ebene O1, O2, N1, N2 entfernt. In dem analogen Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})(2\text{-Melmd})] = 0.19 \text{ \AA}$ ist der Abstand wesentlich geringer.^[58]

Die Co-O- und Co-N-Bindungslängen des Komplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$ unterscheiden sich nicht wesentlich von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})(2\text{-Melmd})]$. Eine Zusammenstellung ist in

Tabelle 5.2 gegeben. Dagegen sind die Bindungsabstände in dem quadratisch planaren $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ generell um 0.1 bis 0.2 Å verkürzt.

Tabelle 5.2: Ausgewählte Bindungslängen in Å für $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$, $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})(2\text{-Melmd})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$.

Bindung	$[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})(2\text{-Melmd})]^{[58]}$	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]^{[33]}$
Co-O1	1.910(2)	1.977(3)	1.842(2)
Co-O2	1.948(2)	1.973(3)	1.839(2)
Co-N1	2.148(2)	2.127(4)	1.870(4)
Co-N2	2.042(2)	2.032(4)	1.872(3)
Co-N3	2.081(1)	2.073(4)	-
C7-N1	1.299(3)	1.279(6)	1.300(1)
C20-N2	1.315(3)	1.300(6)	1.309(1)
Co-E _{N2O2}	0.43	0.45	0.01

E_{N2O2} = Ebene, die von O1, O2, N1, N2 aufgespannt wird.

Wesentlich markantere Unterschiede als beim Vergleich der Bindungsabstände können bei dem Abgleich der Bindungswinkel festgestellt werden. Die stetige Aufweitung des Winkels O1-Co-O2 von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ bis hin zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$ sorgt im selben Zug dafür, dass die entsprechenden Winkel O1-Co-N1 und O2-Co-N2 verkürzt werden. Anhand der Torsionswinkel wird deutlich, dass das Cobaltatom in $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$ keine optimale Koordination erfährt, was wohl zum großen Teil der Pyridinligation geschuldet ist. So liegt in dem entsprechenden Nickelkomplex $[\text{Ni}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-5-Cl-Salophen})]$ das Nickelatom in einer Ebene mit den Haftatomen.^[40]

Tabelle 5.3: Ausgewählte Bindungswinkel in ° für [Co^{II}(α -Ph-Salophen)(py)], [Co^{II}(Salophen)(2-Melmd)] und [Co^{II}(Salophen)].

Winkel	[Co ^{II} (α -Ph-Salophen)(py)]	[Co ^{II} (Salophen)(2-Melmd)] ^[58]	[Co ^{II} (Salophen)] ^[33]
O1-Co-O2	102.0(8)	91.3(1)	84.4(2)
O1-Co-N1	84.9(9)	87.0(1)	94.7(2)
O2-Co-N2	88.0(9)	92.3(1)	94.7(2)
N1-Co-N2	75.9(9)	78.3(2)	86.2(2)
O1-Co-N2	141.0(9)	147.6(2)	179.1(3)
O2-Co-N1	160.8(8)	158.8(1)	177.9(3)
O1-Co-N3	115.1(9)	102.8(1)	-
O2-Co-N3	97.4(9)	108.6(2)	-
N1-Co-N3	95.8(9)	92.4(2)	-
N2-Co-N3	100.6(9)	106.5(2)	-
C7-N1-Co-O1	22.2(2)	4.0(3)	1.5(4)
C20-N2-Co-O2	31.0(2)	13.9(3)	4.4(4)

5.1.2 Synthese von anderen vierzähligen N₂O₂-Chelatliganden und deren Co(II)-Komplexe

5.1.2.1 Synthese von H₂(N-Me-Salan)

Der N-Me-Salan-Ligand ist strukturell mit dem Salen verwandt und wird auch zu den N₂O₂²⁻-Liganden gezählt. Die Synthese des Chelatliganden wurde nach der Vorschrift von *Balsells et al.*^[69] durchgeführt. Ausgehend von dem H₂(Salen) wurden zuerst die Azomethingruppierungen mit NaBH₄ in Methanol reduziert. Die Zugabe des Reduktionsmittels erfolgte portionsweise unter Eiskühlung. Anschließend wurde 12 h bei RT nachgerührt. Der weiße Feststoff konnte in 98 %iger Ausbeute gewonnen werden und wurde ohne weitere Aufreinigung in der nächsten Stufe eingesetzt. Die Methylierung der Stickstoffatome erfolgte durch die reduktive Aminierung mit Formaldehyd und NaBH₄. Bei

der Isolierung des Liganden sollte, bevor das restliche NaBH_4 mit Wasser vernichtet wird, unbedingt das Methanol im Vakuum entfernt werden. Ansonsten bleibt die Extraktion der auf $\text{pH} = 7$ eingestellten wässrigen Phase erfolglos. Das Rohprodukt wird zur Aufreinigung aus Methanol umkristallisiert.

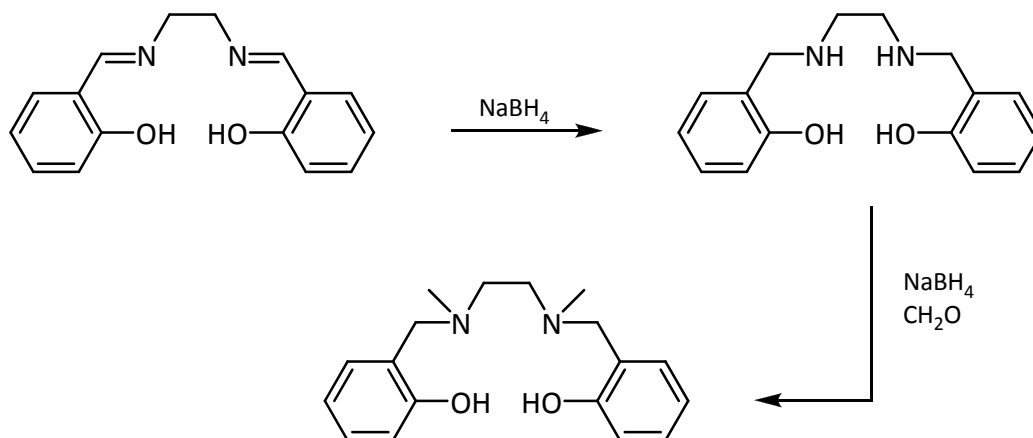


Abbildung 5.23: Synthese von $\text{H}_2(\text{N-Me-Salan})$.^[69]

5.1.2.2 Synthese von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Me-Salan})]$

Zur Darstellung des Cobaltkomplexes wurden äquimolare Mengen des Liganden sowie $\text{Co}(\text{II})$ -Acetat in Methanol gelöst und die Metallsalzlösung per Hohnadel in die Ligandlösung überführt und drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der rosafarbene Komplex wurde in einer Ausbeute von 52 % erhalten. Die Untersuchungen mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie sprechen für das Vorliegen des 1:1-Komplexes.

Durch Abkühlen einer gesättigten Toluollösung auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$, die einige Tropfen Pyridin enthielt, konnten gelbe plättchenförmige Einkristalle von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{Salan})(\text{py})_2]$ erhalten werden. Die Komplexverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Molekülstruktur (Abbildung 5.24) nimmt der vierzählige Ligand drei äquatoriale sowie eine axiale Position ein und chelatisiert das Metall im so genannten *cis*- β -Modus (siehe Einleitung).

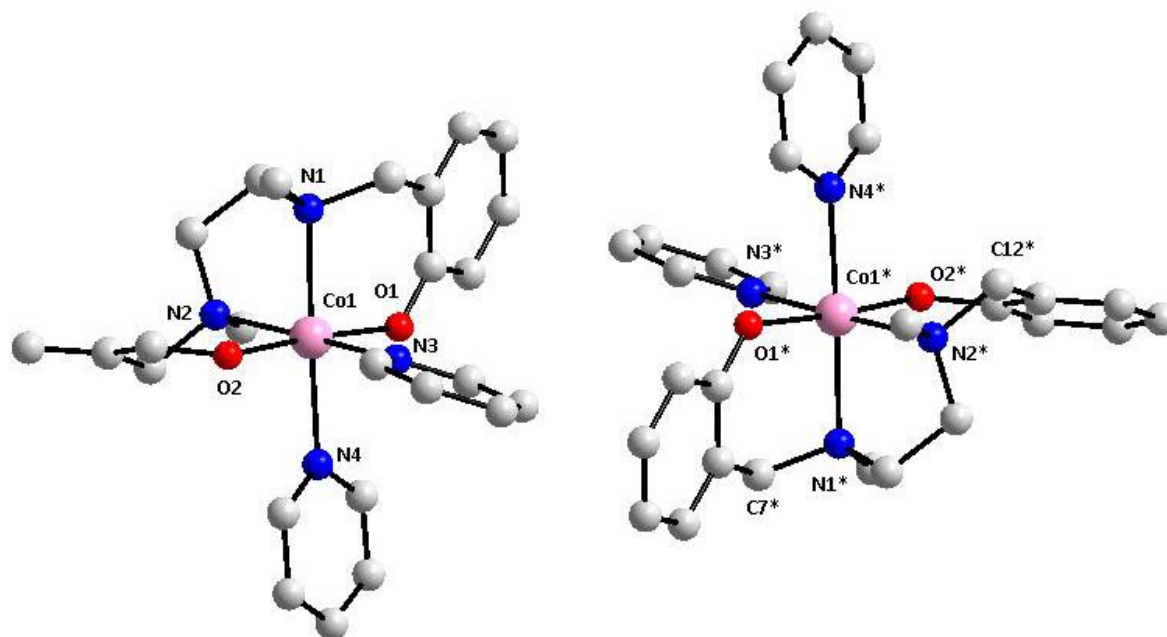


Abbildung 5.24: Die Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Me-Salan})(\text{py})_2]$. Der Übersichtlichkeit wegen sind die Wasserstoffatome und die zwei zusätzlichen Toluolmoleküle, die pro Formeleinheit kokristallisieren, nicht abgebildet.

Tabelle 5.4: Ausgewählte Bindungslängen in Å von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Me-Salan})(\text{py})_2]$ sowie Literaturvergleich.

Bindung	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{N-Me-Salan})(\text{py})_2]$	Abb. 5.25 ^[70]	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})(\text{py})_2]$ ^[71]	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ ^[72]
Co-O1	2.012(3)	2.006(2)	2.023(1)	1.836(1)
Co-O2	2.013(3)	2.066(2)	-	1.869(3)
Co-N1	2.212(4)	2.010(1)	2.135(1)	1.826(1)
Co-N2	2.219(4)	2.095(2)	-	1.864(1)
Co-N3	2.187(4)	-	2.262(1)	-
Co-N4	2.208(4)	-	-	-
C7-N1	1.489(6)	1.498(1)	1.21(2)	1.280(1)
C12-N2	1.468(6)	1.493(1)	-	1.287(1)

Die oktaedrische Koordinationssphäre des Cobaltatoms wird durch Pyridinligation abgesättigt. Die *cis*-Koordination des Chelatliganden ist für die auftretende Chiralität des Moleküls verantwortlich. Pro Elementarzelle sind zwei Enantiomerenpaare vertreten, so dass ein Racemat vorliegt. Die Kristalle sind daher nicht optisch aktiv. Durch eine

Drehspiegelung (S_2) können die beiden Enantiomere zur Deckung gebracht werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in den Tabelle 5.4 und Tabelle 5.5.

Obwohl der Ligand literaturbekannt ist, existiert keine vergleichbare Kristallstruktur mit Cobalt. Allerdings ist die Struktur eines Cobaltkomplexes mit zyklischem Liganden bekannt (Abbildung 5.25), in dem das *N*-Me-Salan eingebettet ist. Die andere Hälfte des Liganden besteht aus H_2 Salan.^[70]

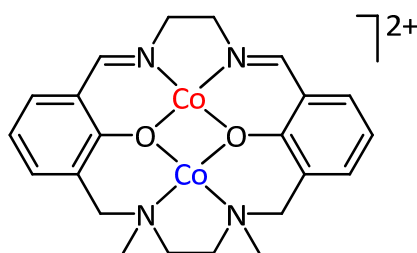


Abbildung 5.25: Literaturbekannte Molekülstruktur von $[Co_2L]^{2+}$. Die Anionen sind der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.^[70]

Das blau gekennzeichnete Cobaltatom, welches von dem *N*-Me-Salan-Liganden koordiniert ist, ragt im Gegensatz zu dem rot gezeichneten deutlich aus der Ligandenebene heraus. Ein direkter Vergleich mit den Literaturwerten erscheint daher problematisch.

Die Co-N-Abstände (Co-N1 und Co-N2) der hier beschriebenen Verbindung $[Co^{II}(N\text{-Me-Salan})(py)_2]$ unterscheiden sich nur marginal. Dieser Trend setzt sich auch bei den Bindungsabständen der Pyridinliganden fort. *Charpin*^[71] dagegen fand wesentlich längere Distanzen zwischen den axial gebundenen Salan-Liganden und *trans* ständigen Pyridinliganden in dem Komplex $[Co^{II}(\text{Salan})(py)_2]$ (Tabelle 5.4). Diese Ausprägung ist bei $[Co^{II}(\text{Me}_2\text{Salan})(py)_2]$ im Vergleich mit der Literatur nicht zu finden.

Der O1-Co-O2-Bindungswinkel weicht mit $175.2(1)^\circ$ leicht von dem idealen Wert für eine lineare Geometrie ab. Demzufolge können leicht unterschiedliche Werte für O1-Co-N2 = $96.9(1)^\circ$ bzw. O2-Co-N2 $86.8(1)^\circ$ gefunden werden. Die entsprechend ausgebildeten Winkel zu dem äquatorial gebundenen Pyridinliganden (N3) weisen Werte nahe 90° auf, so dass sich das Cobaltatom in einer fast perfekt angeordneten oktaedrischen Umgebung befindet. Die Torsionswinkel O1-Co-N3-C24 = $18.2(3)^\circ$ und O2-Co-N3-C28 = $11.0(4)^\circ$ für das äquatorial sowie die Torsionswinkel O1-Co-N3-C19 = $9.4(4)^\circ$ und O2-Co-N3-C23 = $12.4(4)^\circ$ für das axial

gebundene Pyridin zeigen, dass beide Pyridinringebenen annähernd parallel zur Achse O1-Co-O2 ausgerichtet sind.

Tabelle 5.5: Ausgewählte Bindungswinkel in ° für [Co^{II}(Me₂Salan)(py)₂].

O1-Co-O2	175.2(1)	O2-Co-N1	96.4(1)
O1-Co-N1	87.3(1)	O2-Co-N2	86.8(1)
O1-Co-N2	96.9(1)	O2-Co-N3	87.1(1)
O1-Co-N3	89.3(1)	O2-Co-N4	89.1(1)
O1-Co-N4	87.3(1)	N2-Co-N3	173.8(1)
N1-Co-N4	173.7(1)	N3-Co-N4	84.(1)
N1-Co-N2	80.6(1)	N2-Co-N4	96.8(1)
N1-Co-N3	99.1(1)		

Es wurde ein EPR-Spektrum des Bispyridinadduktes in Toluol bei 4.2 K aufgenommen, das in Abbildung 5.26 gezeigt ist. Wie man sehen kann, fallen die x- bzw. y-Komponente zusammen und können daher nicht aufgelöst werden. Die ermittelten g-Werte betragen $g_{x,y} = 1.2$ BM und $g_z = 6.8$ BM und weichen damit sehr stark von den für [Co^{II}(Salen)] berichteten Werten ab (CHCl₃, $g_x = 1.92$, $g_y = 2.14$, $g_z = 3.2$).

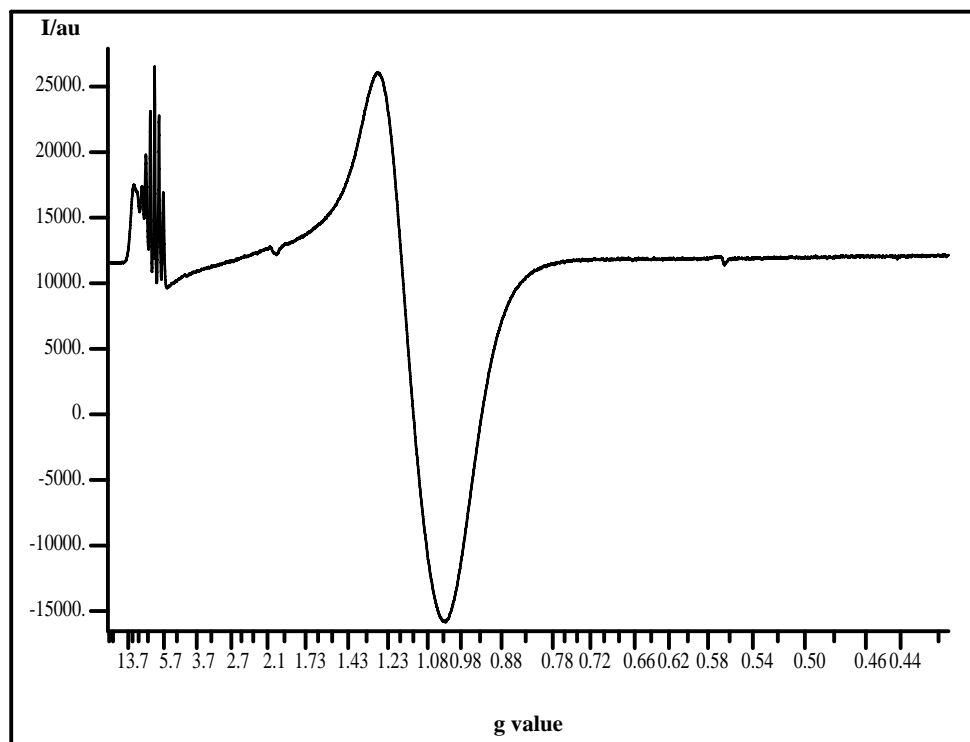


Abbildung 5.26: EPR-Spektrum von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Me}_2\text{Salan})(\text{py})_2]$, aufgenommen als glasartig erstarrte Lösung in Toluol bei 4.2 K.

5.1.2.3 Synthese von $\text{H}_2(\text{Bpphen})$

Die *Tschitschibabin*-Reaktion ist eine nukleophile Substitutionsreaktion zur Herstellung von 2-Aminopyridinen.^[73] Eine analog verlaufender nukleophiler Angriff auf die *ortho*-Position des Pyridins und dessen Derivaten tritt bei der Umsetzung mit Lithiumorganen auf, was in der Synthese des Bpphen-Liganden ausgenutzt wird (Abbildung 5.27).^[74]

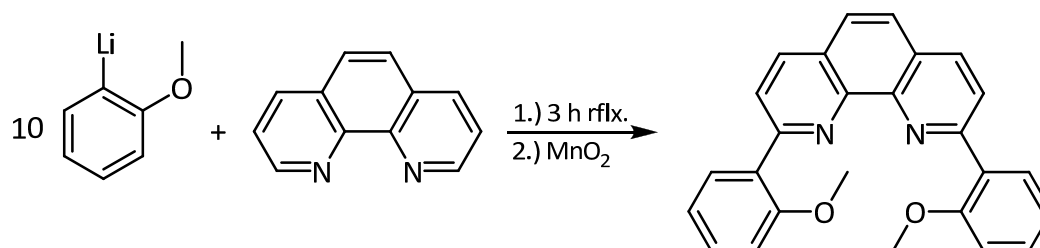


Abbildung 5.27: Synthese von 2,9-Bis-(2-methoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin.^[74]

Im ersten Schritt der Ligandsynthese wurde das 1,10-Phenanthrolin mit einem zehnfachen Überschuss an 2-Lithioanisol versetzt und anschließend erhitzt. Falls die Darstellung der lithiierten Spezies mit elementarem Lithium erfolgt, sollte vor der weiteren Umsetzung mit 1,10-Phenanthrolin überschüssiges Alkalimetall entfernt werden, weil ansonsten Einbußen in der Ausbeute hingenommen werden müssen. Durch nachfolgende Behandlung mit MnO_2 wird der als Zwischenstufe durchlaufene Dihydroaromat oxidiert. Im zweiten Schritt erfolgt die Etherspaltung mittels NaSEt (Abbildung 5.28).^[74] Die Ausbeute über zwei Stufen beträgt 59 %.

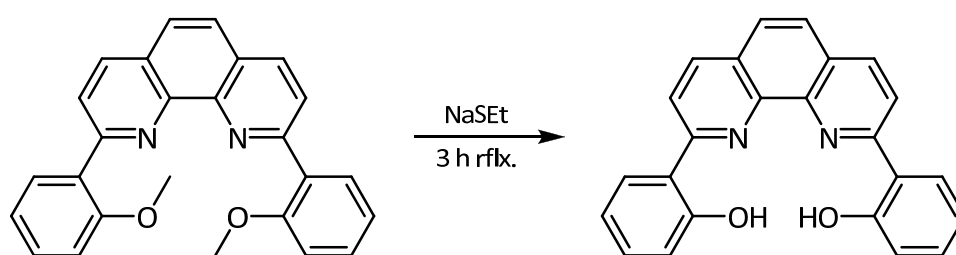


Abbildung 5.28: Synthese von 2,9-Bis-(2-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin.^[74]

Alternativ kann die Synthese der Zwischenstufe 2,9-Bis-(2-methoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin auch mittels *Suzuki*-Kupplung erfolgen (10 Mol% $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, Na_2CO_3 , Toluol, 12 h rflx.).^[75]

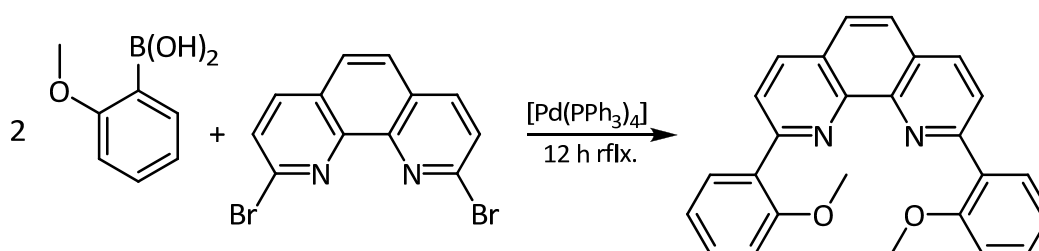


Abbildung 5.29: Alternative Synthese von 2,9-Bis-(2-methoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin nach Lam.^[75]

Die nach Abbildung 5.29 gezeigte Reaktionsführung ist allerdings wegen der aufwendigen Darstellung des 2,9-Dibromo-1,10-phenanthrolins nicht lohnenswert.^[76]

5.1.2.4 Synthese und strukturelle Charakterisierung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})]$

Die Synthese der Cobaltkomplexes erfolgte in Analogie zur Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ (vgl. 5.1.1.3). Der rote Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})]$ ist literaturbekannt,^[77] jedoch ist weder der Spinzustand noch die Anordnung des Liganden um das Cobaltion vollständig aufgeklärt worden. Kristallstrukturen von diesem Ligandtypus sind von Eisen^[78] und Platin^[79] veröffentlicht worden.

Daher wurde der Versuch unternommen, von der Co(II) -Verbindung Einkristalle zu erhalten. Dunkelrote, prismenförmige Einkristalle, die geeignet für eine Strukturanalyse waren, konnten beim Abkühlen einer heiß gesättigten Pyridinlösung erhalten werden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Formeleinheit. Obwohl die Kristalle die formale Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})]_2$ haben, weisen die zwei Cobaltionen unterschiedliche Koordinationspolyeder auf, weil ein Pyridinmolekül als unkoordiniertes Solvens in die Struktur eingebaut wird. Diese sollen im Folgenden getrennt betrachtet werden. Zur Übersichtlichkeit ist die asymmetrische Einheit in Abbildung 5.30 gezeigt.

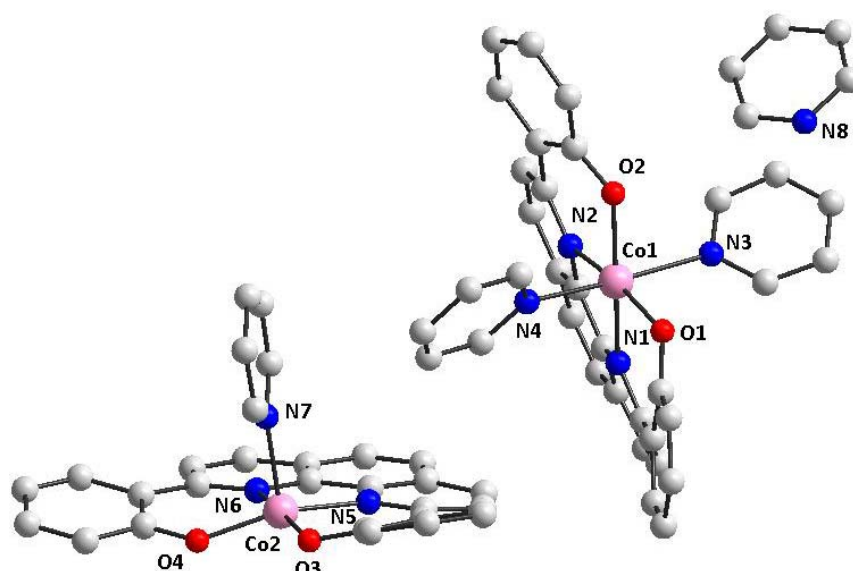


Abbildung 5.30: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})_2] \times [\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})] \times \text{py}$ zweier unabhängiger Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

Das Cobaltatom Co1 wird von dem Bpphen-Liganden äquatorial koordiniert (Abbildung 5.31). Durch die Besetzung der verbleibenden zwei axialen Plätze mit Pyridinmolekülen resultiert ein oktaedrischer Komplex. Die phenolischen Einheiten des Bpphen-Liganden sind leicht verdrillt, was durch die Werte der Torsionswinkel $O1-C1-C7-N1 = 23.4^\circ$ und $O2-C20-C18-N2 = 13.4^\circ$ unterstrichen wird. Das Cobaltatom ragt um 0.083 \AA aus der äquatorialen Ebene heraus. Im Gegensatz zu der hier diskutierten Struktur ist der Phenanthrolin-Ligand in dem Platinkomplex $[Pt^{II}(\text{Bpphen})]$ vollständig planar angeordnet.^[79]

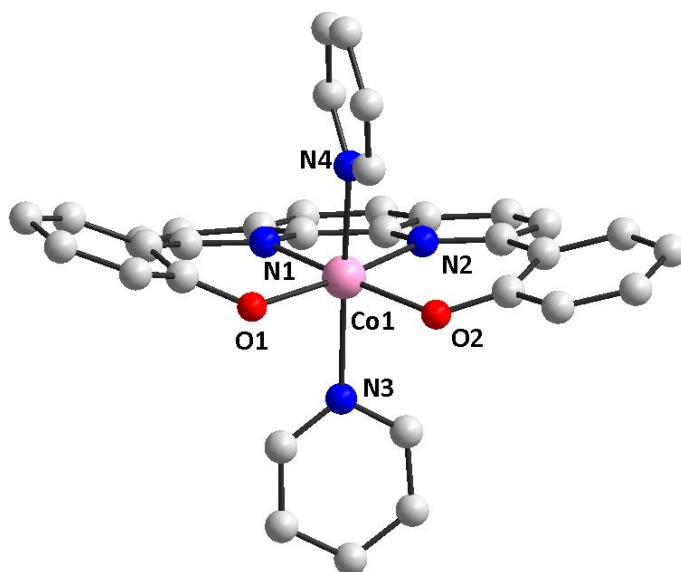


Abbildung 5.31: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{II}(\text{Bpphen})(\text{py})_2]$ im Kristall

Alle gemessenen Abstände zwischen dem Cobaltion und den Haftatomen des äquatorialen Liganden sind im Vergleich zu dem von *Charpin* berichteten Bispyridinaddukt $[\text{Co}^{II}(\text{Salen})(\text{py})_2]$ leicht verkürzt.^[71] Die axial gebundenen Pyridinliganden in $[\text{Co}^{II}(\text{Bpphen})(\text{py})_2]$ weisen mit $2.201(4) \text{ \AA}$ und $2.267(5) \text{ \AA}$ unterschiedliche Abstände zu dem chelatisierten Metall auf, was auf die bereits beschriebene Verdrillung der phenolischen Einheiten zurückzuführen ist.

Tabelle 5.6: Ausgewählte Bindungslängen in Å von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})_2]$ mit Literaturabgleich.

Bindung	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})_2]$	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})(\text{py})_2]^{[71]}$
Co1-O1	1.974(4)	2.023(1)
Co1-O2	1.963(3)	2.023(1)
Co1-N1	2.103(4)	2.135(1)
Co1-N2	2.214(5)	2.135(1)
Co1-N3	2.267(5)	2.262(1)
Co1-N4	2.201(4)	2.262(1)
Co1-E _{N2O2}	0.083(2)	0.000(1)

E_{N2O2} = Ebene, die von O1, O2, N1, N2 aufgespannt wird.

Die Atome N3-Co1-N4 schließen einen Winkel von 173.7(2)° ein, so dass die Pyridinliganden nicht exakt senkrecht zu der äquatorialen Ebene des Bpphen-Komplexes stehen. Zudem sind die aromatischen Ringebenen der Axialliganden entlang der z-Achse um 90° zueinander verdreht. Eine derartige Anordnung der Pyridinmoleküle kann auch in der Vergleichsstruktur gefunden werden.^[71]

Tabelle 5.7: Ausgewählte Bindungswinkel für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})_2]$ sowie Abgleich mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})(\text{py})_2]^{[71]}$

Winkel	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})_2]$	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})(\text{py})_2]^{[71]}$
O1-Co-O2	105.7(2)	105.6(4)
N1-Co-N2	79.3(2)	84.2(5)
N3-Co-N4	173.7(2)	171.4(5)
O1-Co-N1	87.5(2)	85.1(5)
O1-Co-N2	166.7(1)	168.8(1)
O2-Co-N1	165.0(2)	168.8(1)
O2-Co-N2	87.1(2)	85.1(5)

Der Winkel N1-Co1-N2 in dem Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})_2]$ ist mit 79.3° um knapp 6° geringer als in dem literaturbekannten Bispyridinaddukt. Als Folge davon werden die Winkel

O1-Co1-N1 und O2-Co-N2 aufgeweitet. Alles zusammengekommen ergibt, dass das Cobaltatom in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})_2]$ nicht symmetrisch von dem Liganden umgeben ist.

Das zweite Cobaltion Co2 ist im Gegensatz zu Co1 nur pentakoordiniert und wird folglich von den Liganden in Form einer quadratischen Pyramide umgeben. Auch wie im Fall von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})_2]$ ist eine Verdrillung der phenolischen Einheiten zu konstatieren. Jedoch sind die gemessenen Torsionswinkel $\text{O4-C54-C52-N1} = 6.1^\circ$ und $\text{O3-C35-C40-N5} = 15.1^\circ$ kleiner. Das Cobaltatom ist um 0.183 \AA aus der Äquatorialebene versetzt, was durch den apikal gebundenen Liganden hervorgerufen wird.^[58]

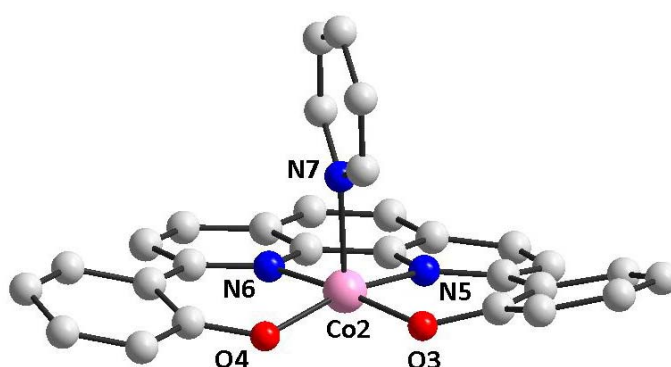


Abbildung 5.32: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})]$ im Kristall.

Die beobachteten Co-O und Co-N-Bindungslängen sind mit 0.1 \AA in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})]$ deutlich kürzer als im dem korrespondierenden Bispyridinaddukt. Sie liegen aber im typischen Bereich für pentakoordinierte $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexe, die aus einem N_2O_2^- sowie einzähnigen Liganden bestehen.^[80] Des Weiteren ist das Cobaltion nicht symmetrisch von dem N_2O_2^- -Liganden koordiniert, was die unterschiedlichen langen Co-O bzw. Co-N-Bindungen aufzeigen. In dem von *Calligaris* berichteten Monopyridinaddukt des $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ sind dagegen die Co-O und Co-N-Abstände gleich lang.

Tabelle 5.8: Ausgewählte Bindungslängen in Å von [Co^{II}(Bpphen)(py)] mit Literaturabgleich.

Bindung	[Co ^{II} (Bpphen)(py)]	[Co ^{II} (Salen)(py)] ^[80]
Co2-O3	1.881(4)	1.90
Co2-O4	1.890(4)	1.90
Co2-N5	1.953(4)	1.90
Co2-N6	1.946(5)	1.90
Co2-N7	2.135(4)	2.10
Co-E _{N2O2}	0.183(4)	0.20

E_{N2O2} = Ebene, die von O1, O2, N1, N2 aufgespannt wird.

Die in [Co^{II}(Bpphen)(py)] gemessenen Winkel stimmen bis auf O3-Co2-N6 und O4-Co2-N5 weitestgehend mit den von *Calligaris* für [Co^{II}(Salen)(py)] publizierten Werten überein.^[80] Die Abweichung von den Literaturwerten kann durch die ungleichmäßige Torsion des Bpphen-Liganden erklärt werden. Im Vergleich mit dem Bispyridinaddukt [Co^{II}(Bpphen)(py)₂] ist vor allem der kürzere O-Co-O-Winkel bemerkenswert.

Tabelle 5.9: Ausgewählte Bindungswinkel in ° für [Co^{II}(Bpphen)(py)] sowie Abgleich mit [Co^{II}(Salen)(py)].^[80]

Winkel	[Co ^{II} (Bpphen)(py)]	[Co ^{II} (Salen)(py)] ^[80]
O3-Co2-O4	90.7(2)	86.7(5)
N5-Co2-N6	85.1(2)	85.3(5)
O3-Co2N5	91.2(2)	92.8(5)
O3-Co2-N6	172.4(2)	168.2(5)
O3-Co2-N7	92.8(2)	93.4(5)
O4-Co2N5	164.6(1)	168.2(1)
O4-Co2-N6	91.2(2)	92.8(5)
O4-Co2-N7	96.2(2)	93.4(5)

5.1.2.5 Synthese von H₂Bpbipy

Analog zu der Darstellung von H₂Bbphen wurde die literaturbekannte Synthese des Liganden H₂Bpbipy mittels *Tschitschibabin*-Reaktion aus den Bausteinen 2,2'-Bipyridin und 2-Lithioanisol versucht.^[77] Die Isolierung der Ligandzwischenstufe 6,6'-Bis(2-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin gelang jedoch nicht. Alternative Syntheserouten beinhalten eine C-C-Kupplungsreaktion, um den Liganden aufzubauen (Abbildung 5.33 und Abbildung 5.34).

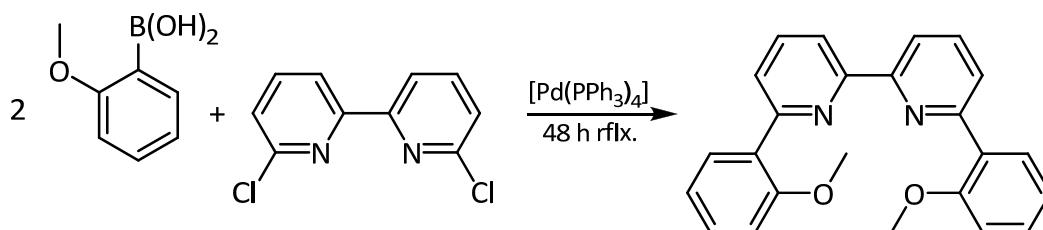


Abbildung 5.33: Synthese von 6,6'-(2-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin.^[81]

Die Kupplung der in Abbildung 5.33 gezeigten Verbindungen mittels *Suzuki*-Reaktion (10 Mol% [Pd(PPh₃)₄], Na₂CO₃, Toluol/EtOH, 48 h rflx.) erbringt eine Ausbeute von 25 % (Lit.: 69 %).^[81] Aus zeitlichen Gründen konnte die Optimierung der Reaktion nicht erfolgen. Die anschließende Etherspaltung wurde nach dem von *Brinkmann* entwickelten Protokoll (Abbildung 5.34) durchgeführt (Ausbeute 81 %).^[82] Die Gesamtausbeute über zwei Stufen betrug 20 %.

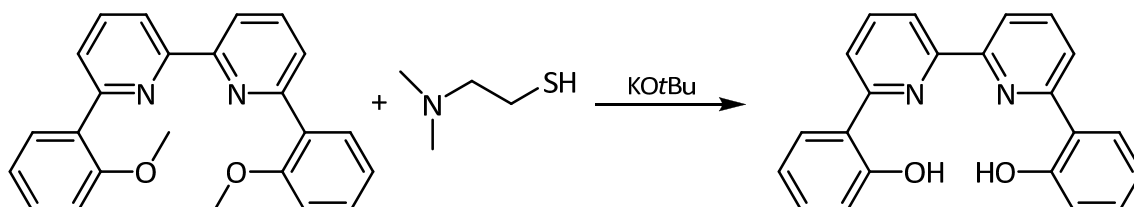


Abbildung 5.34: Synthese von 6,6'-(2-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin.^[82]

5.1.2.6 Synthese von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpbipy})]$

Die orange Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpbipy})]$ ist literaturbekannt.^[77] Zuerst wurde der Ligand in Methanol gelöst und ein Äquivalent $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ in fester Form zugegeben. Anschließend wurde 4 Stunden in der Siedehitze gerührt. Der anfallende Feststoff wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Der Komplex wurde in einer Ausbeute von 80 % (Lit.: 94 %)^[77] erhalten. Wie im Falle von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})]$ ist der Komplex bisher noch nicht mit allen spektroskopischen Methoden erfasst worden. Weder der Spinzustand des Cobaltions noch der Koordinationsmodus des Liganden sind eindeutig bestimmt worden. Die Eigenschaften können aber von dem Phenanthrolin-basierten bzw. Schiff-Basenkomplexen abgeleitet werden.

Das Monopyridinaddukt $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})(\text{py})]$ ist wie auch wie die Pyridin-freie Verbindung eine *low-spin*-Komplexverbindung.^[18] Da das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpbipy})]$ strukturell eng mit den zuvor genannten Cobalt-Komplexen verwandt ist, kann daher von einem *low-spin*-Komplex ausgegangen werden.

Von dem Salen-Liganden sind verschiedene Koordinationsmodi bekannt (siehe Einleitung). Dessen Flexibilität wird durch das Ethylendiaminrückgrat hervorgerufen. Ohne zusätzliche Koordination eines bidentaten Liganden wird die äquatoriale Anordnung des Chelatliganden realisiert.^[83] Deswegen sollte auch das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpbipy})]$ in dieser Anordnung vorliegen. *Chung et al.*^[84] attestieren der Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpbipy})]$ eine zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ vergleichbare Reaktivität gegenüber Alkylhalogeniden. Aufgrund der Tatsachen kann angenommen werden, dass es sich bei dem $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpbipy})]$ um einen quadratisch planaren *low-spin* Komplex handelt.

5.1.2.7 Synthese der dreizähligen Liganden und deren Co(II)-Komplexe

5.1.2.7.1 Synthese der dreizähligen Schiff-Basenliganden

Die dreizähligen Schiff-Basenliganden H_2Sap , $H_25\text{-Cl-Sap}$ und $H_2\alpha\text{-Me-Sap}$ **L51**, **L52** und **L57** konnten durch Kondensation des entsprechenden Salicylaldehyds mit *o*-Aminophenol gewonnen werden (Abbildung 5.1).

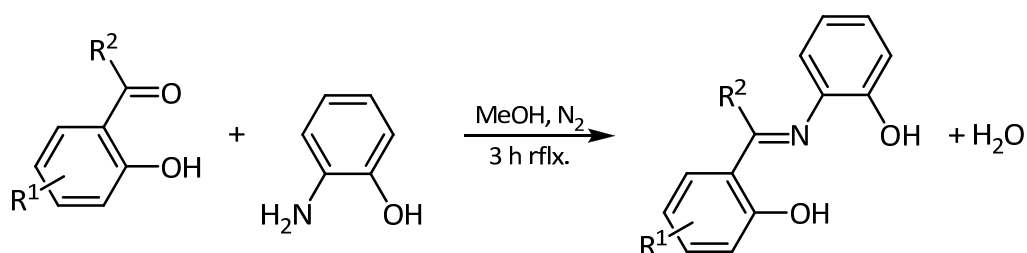


Abbildung 5.35 Darstellung der dreizähligen Schiff-Basenliganden (mit $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{H}$; $R^1 = 5\text{-Cl}$, $R^2 = \text{H}$ und $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Me}$).

Einzig der Ligand $H_2\alpha\text{-Ph-Sap}$ konnte nicht nach dieser Vorschrift synthetisiert werden. Hierfür wurde die Methode von Atkins^[40] modifiziert, in dem anstelle von 1,2-Phenylendiamin *o*-Aminophenol verwendet wurde (Abbildung 5.13).

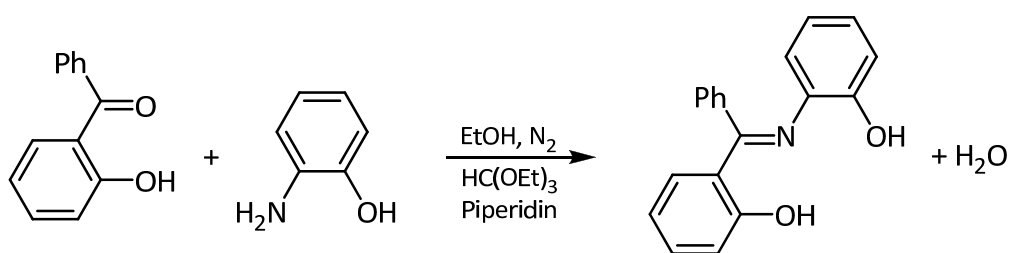


Abbildung 5.36: Darstellung von $H_2\alpha\text{-Ph-Sap}$ (mit $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Ph}$).

5.1.2.7.2 Synthese und strukturelle Charakterisierung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$

Der Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$ wurde nach der Vorschrift aus Kapitel 5.1.1.3.1 als ockerfarbendes Pulver in 88 %iger Ausbeute (Lit.: k. A.)^[85] erhalten werden. Molekülstrukturen von Komplexen mit dem Sap-Liganden sind in der Literatur als mononukleare Strukturen für $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{Sap})(\text{PPh}_3)]$ ^[86] oder $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Sap})(\text{py})(\text{H}_2\text{O})]$,^[87] dimere Strukturen für $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sap})(\text{MeOH})\text{Cl}]$ ^[88] und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Sap})\text{Cl}]$ ^[89] sowie die tetramere Verbindung $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{Sap})]_4$ ^[90] gefunden. In den Eisen-Komplexdimeren werden zwei verbrückende Sauerstoffatome gefunden. Die Tetramere bestehen aus zwei $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{Sap})]_2$ -Untereinheiten. Innerhalb der $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{Sap})]_2$ -Untereinheiten sind die zwei einzelnen $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{Sap})]$ -Moleküle parallel zueinander ausgerichtet. Zueinander stehen die zwei $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{Sap})]_2$ -Einheiten lotrecht, wobei die tetramere Struktur durch vier verbrückende Sauerstoffatome realisiert wird. Es ist eine Molekülstruktur mit Cobalt als Metall bekannt, deren Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{0.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Sap})_2]$ lautet.^[91]

Aus einer gesättigten DMSO-Lösung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$ konnten rotbraune Nadeln erhalten werden, an denen eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit vier Formeleinheiten pro Zelle. Die koordinative Absättigung der Cobaltatome erfolgt durch die Bildung tetramerer Einheiten, in denen zusätzlich Lösungsmittel inkorporiert ist. Es werden in dem Tetramer daher zwei unterschiedlich koordinierte Cobaltionen $\text{Co1}/\text{Co1}^*$ und $\text{Co2}/\text{Co2}^*$ gefunden. Die mit * bezeichneten Atomlagen sind durch ein kristallographisches Inversionszentrum berechnet. Die eine Sorte von Cobaltionen (Co1) befindet sich in einer verzerrten oktaedrischen Umgebung. Neben den Haftatomen des eigenen Liganden wird das Cobaltatom Co1 zusätzlich noch durch zwei verbrückende Sauerstoffatome von Nachbarkomplexen der tetrameren Einheit sowie einem DMSO-Molekül koordiniert. Die Liganden der anderen Sorte von Cobaltionen (Co2) ordnen sich in Form einer quadratischen Pyramide um das Metall an. Auch hier werden zwei Bindungen zu Sauerstoffatomen von benachbarten Komplexeinheiten des eigenen Tetramers ausgebildet. Die Dimerisierung von

Komplexeinheiten durch verbrückende Sauerstoffatome der Liganden ist in der Chemie der verwandten vierzähligen Schiff-Basenkomplexe häufig zu finden.^[92-94]

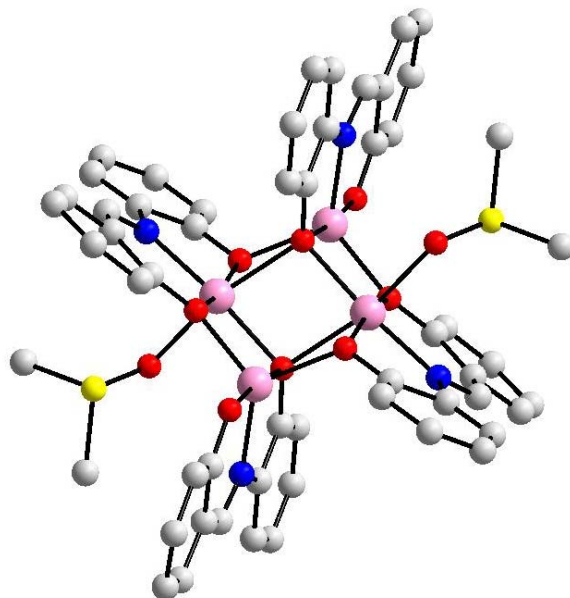


Abbildung 5.37: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})(\text{dmsu})_{0.5}]_4$.

Die Tetramere mit der Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})(\text{dmsu})_{0.5}]_4$ sind zentrosymmetrisch. Das Herzstück der Verbindung wird am besten als Dicubaneinheit beschrieben, der zwei gegenüberliegende Ecken entfernt wurden. Zwei der vier monomeren Einheiten liegen jeweils in einer Ebene, während die anderen zwei senkrecht dazu stehen. Die intermetallischen Abstände sind sehr lang und betragen 3.185(1) Å ($\text{Co1} \cdots \text{Co2}^*$), 3.287(9) Å ($\text{Co1} \cdots \text{Co1}^*$) und 5.460(1) Å ($\text{Co2} \cdots \text{Co2}^*$). In Cobaltdicubanclustern wie $[\text{Co}_2(\text{dpk} \cdot \text{OH})(\text{dpk} \cdot \text{CH}_3\text{O})(\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (dpk = Di-2-pyridylketon) werden sehr ähnliche Abstände zwischen den Metallionen gefunden.^[95] Wegen der Entfernung können direkte Metall-Metall-Wechselwirkungen zwischen den Cobaltatomen ausgeschlossen werden.

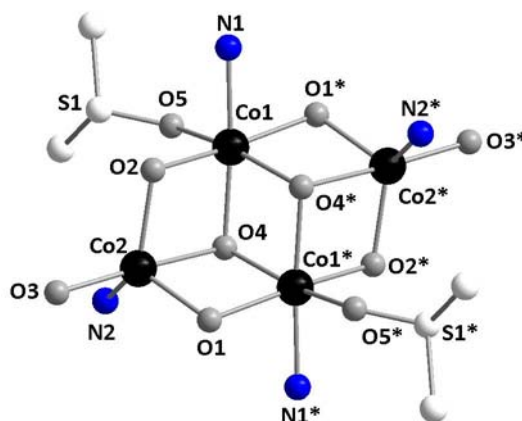


Abbildung 5.38: Darstellung der Dicubaneinheit.

Die Co-O-Bindungslängen in dem Tetramer variieren von 1.932 Å bis 2.186(3) Å. Sie sind deutlich länger als die entsprechenden Bindungen in der literaturbekannten Verbindung [Co^{II}(Salen)], in dem diese nur 1.85 Å beträgt.^[96] Dieser Trend wird auch bei den Stickstoffhaftatomen fortgesetzt. Für die Atome N1 und das zugehörige Iminokohlenstoffatom C7 wurde eine Fehlordnung mit dem jeweiligen Besetzungsverhältnis von 51:49 gefunden.

Tabelle 5.10: Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in ° für [Co^{II}(Sap)(dmso)_{0.5}]₄.

Co1-N1	2.026(1)	Co2-O2	2.033(3)
Co1-O1*	2.012(4)	Co2-O3	1.932(4)
Co1-O2	2.016(3)	Co2-O4	2.179(4)
Co1-O4	2.064(3)	Co1-O4-Co1*	101.3(1)
Co1-O4*	2.186(3)	Co1-O2-Co2	103.8 (2)
Co1-O5	2.156(3)	Co1-O4-Co2	97.4(1)
Co2-N2	2.030(4)	Co2-O1-Co1*	104.1(2)
Co2-O1	2.029(3)	Co2-O4-Co1*	93.7 (1)

5.1.2.7.3 Synthese und strukturelle Charakterisierung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]$

Der Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]$ wurde nach der Vorschrift aus Kapitel 5.1.1.3.1 synthetisiert und als rotbrauner Feststoff in 95 %iger Ausbeute (Lit.: k. A.)^[97] erhalten. Dieser lässt sich von dem zuvor diskutierten Schiff-Basenkomplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$ durch formalen Austausch der Azomethin- gegen eine Azogruppierung ableiten. *Maggio*^[98] fordert für koordinativ ungesättigte Verbindungen $[\text{M}^{\text{II}}(\text{Sap})]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$), dass Dimere oder sogar polymere Strukturen ausgebildet werden. *Adams*^[99] konnte dem $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Sap})]$ eine dimere Struktur attestieren. Bekannte Kristallstrukturen umfassen Verbindungen mit der Zusammensetzung Metall/Abp-Ligand 1:1 wie $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Abp})(\text{py})]$ ^[99], $[\text{Pd}(\text{Abp})(\text{PPh}_3)]$ ^[100] oder $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Abp})(\text{H}_2\text{O})_3]$.^[101] Zudem ist die Struktur des 2:1-Komplexes $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{Abp})_2]$ von *Dutta et al.*^[102] publiziert worden.

Aus einer heiß gesättigten DMSO-Lösung konnten geeignete Einkristalle für eine Strukturbestimmung gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Zelle und hat die Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmsO})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$. Zusätzlich wird noch ein unkoordiniertes Molekül DMSO in die Struktur mit eingebaut. Beide Cobaltatome befinden sich in einer oktaedrischen Umgebung. Die Atome N1, N2, N3, N4 und S2 sind fehlgeordnet. In allen Fällen ergab sich ein Besetzungsverhältnis von 59:41

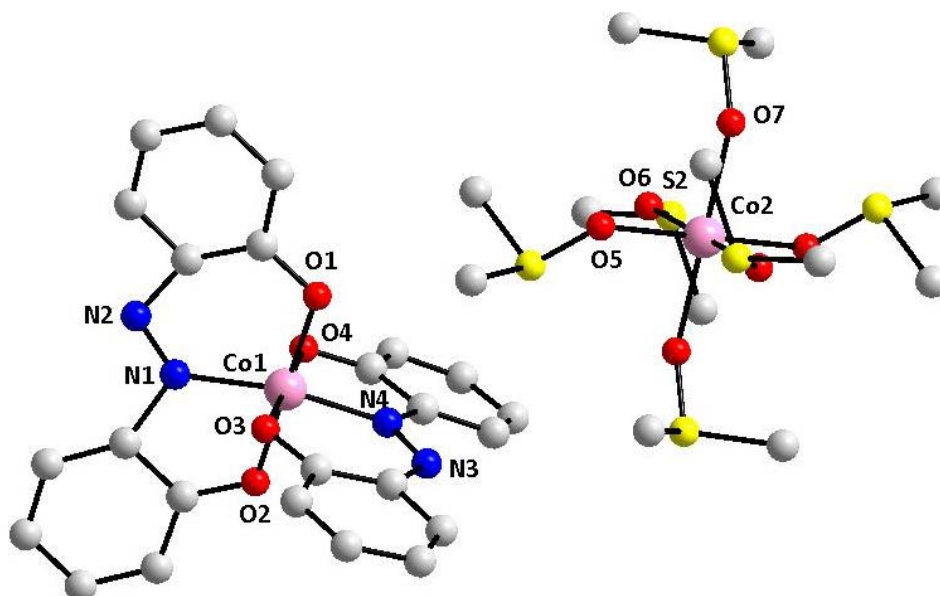


Abbildung 5.39: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmsO})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$. Wegen der besseren Übersichtlichkeit sind die Wasserstoffatome und das unkoordinierte DMSO nicht abgebildet.

Die Co1-O-Bindungen variieren von 1.866(2) Å bis 1.904(2) Å und sind im Durchschnitt um 0.1 Å kürzer als in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]_4$. Sie weisen daher ähnliche Werte wie in der berichteten Struktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]^{[72]}$ auf (Tabelle 5.4). Tabelle 5.11 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmsO})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$. Die wesentlich kürzeren Sauerstoff-Metall-Abstände können darauf zurück geführt werden, dass die O-Atome im Anion nicht verbrückend (KZ 3) sind.^[103] Die Cobalt-Stickstoff-Bindungslängen sind vergleichbar mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$.

Tabelle 5.11: Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in ° für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmsO})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$.

Co1-O1	1.899(2)	Co2-O7	2.118(2)
Co1-O2	1.880(2)	O1-Co1-N1	101.8(2)
Co1-O3	1.866(2)	O2-Co1-N1	78.8(2)
Co1-O4	1.904(2)	O1-Co1-O2	179.2(1)
Co1-N1	1.953(7)	O3-Co1-N4	98.3(1)
Co1-N4	1.879(4)	O4-Co1-N4	82.8(1)
Co2-O5	2.059(2)	O3-Co1-O4	178.9(9)
Co2-O6	2.086(2)	N1-Co-N4	166.0(2)

Die in dem Anion $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]^{2-}$ gefundenen Winkel O1-Co-O2 bzw. O3-Co-O4 betragen fast 180° und liegen daher näher am Idealwert eines Oktaeders als die vergleichbaren Winkel des Schiff-Basenkomplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]_4$.

Der durchschnittliche Co-O-Abstand im dem Kation $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmsO})_6]$ beträgt $2.088(2) \text{ \AA}$ und entspricht einer typischen Metall-Sauerstoffbindung, wie sie auch in dem oktaedrischen $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmsO})_6]$ -Ion des Komplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmsO})_6][\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ gefunden wird.^[104] Interessant ist, dass die S-O-Doppelbindungen der koordinierten DMSO-Moleküle im Durchschnitt $1.498(2) \text{ \AA}$ lang sind und damit sich nicht derart von der Bindungslänge des unkoordinierten DMSO im Kristall von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmsO})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$ unterscheiden.

Die Elementaranalyse des Feststoffes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]$ ergab eine Zusammensetzung mit der empirischen Formel $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]_x$. Es sollte sich daher um Di- oder Tetramere handeln.^[31] Dagegen werden mit der Methode der Massenspektrometrie (HRMS-ESI, MeOH) Komplexfragmente der Zusammensetzung $[\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{CoN}_4\text{O}_4]^+$ ($\text{Abp} = \text{C}_{12}\text{H}_8$) nachgewiesen. Diese können sich aber auch durch Reaktion mit Sauerstoff während der Probenvorbereitung oder -analyse gebildet haben.^[105]

Ein indirekter Nachweis für das Vorliegen der Struktur $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]_x$ im Feststoff wurde mit den Katalyseergebnissen der oxidativen Carbonylierung von Anilin in Methanol erbracht. Koordinativ abgesättigte Ionen wie $[\text{Co}(\text{dmsO})_6]^+$ oder $[\text{Co}(\text{Abp})_2]^{1/2-}$ weisen keine hohe katalytische Aktivität auf. Um diese Aussage zu verifizieren wurde das $(\text{NBu}_4)_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]$ nach der Methode von *Kabay et al.*^[106] synthetisiert. Mit der Verbindung $(\text{NBu}_4)_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]$ werden nur mäßige Resultate erzielt (Kapitel 4.3.11). Da aber mit dem Feststoff der formalen Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]_x$ exzellente Resultate erhalten wurden, spricht dies für das Vorliegen von Koordinationsoligomeren bzw. -polymeren mit einem Cobalt-Ligand-Verhältnis von 1:1. Folglich sollte die Ligandumverteilung beim Erhitzen der Verbindung in stärker koordinierenden Lösungsmitteln als Methanol, konkret DMF oder DMSO, erfolgen. Das kann durch die Kristallstrukturanalyse der Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmf})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$ bestätigt werden. Die roten quaderförmigen Kristalle wurden aus einer heiß gesättigten DMF-Lösung erhalten und kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ausgewählte Bindungslängen bzw. -winkel finden sich in Tabelle 5.12.

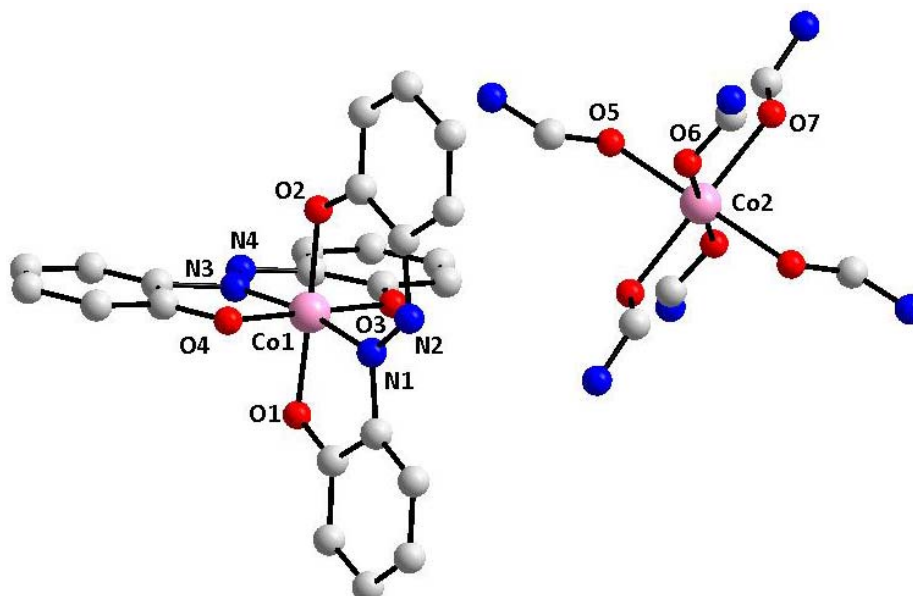


Abbildung 5.40: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmf})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$. Der besseren Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome sowie die Methylgruppen der DMF-Moleküle im Kation nicht dargestellt.

Tabelle 5.12: Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel ° für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmf})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$.

Co1-O1	1.896(3)	Co2-O7	2.086(2)
Co1-O2	1.875(3)	O1-Co1-N1	83.4(2)
Co1-O3	1.881(2)	O2-Co1-N1	98.9(2)
Co1-O4	1.888(2)	O1-Co1-O2	177.7(1)
Co1-N1	1.888(5)	O3-Co1-N3	97.3(2)
Co1-N4	1.875(6)	O4-Co1-N3	84.7(2)
Co2-O5	2.062(2)	O3-Co1-O4	178.0(1)
Co2-O6	2.092(2)	N1-Co-N4	168.9(2)

Die dreizähligen Liganden werden in dem Anion des Komplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmf})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$ stärker an Co1 gebunden als in dem vergleichbaren DMSO-Addukt, da sämtliche gemessene Co1-O- und Co1-N-Bindungen kürzer sind. Co1 wird oktaedrisch von beiden Abp-Liganden umgeben. Die Atome N1, N2, N3, und N4 sind fehlgeordnet. Für alle fehlgeordneten Atome ergibt sich ein Besetzungsverhältnis von 73:27.

Dieselbe Umgebung wird von den sechs DMF-Molekülen in dem zugehörigen Kation $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmf})_6]^+$ realisiert. Der mittlere Co-O-Abstand beträgt 2.080 Å und ist damit leicht verkürzt zu der berichteten Co-O-Bindungslänge in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmf})_6][\text{Hg}_8\text{Te}(\text{TeC}_6\text{H}_5)_{12}\text{Cl}_4]$.^[107]

5.1.2.7.4 Kristallstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Pb})_2]$

Aus der Reaktion von zwei Äquivalenten H_2Pb (Pb = 6-Phenoxy-2,2'-bipyridin) mit einem Äquivalent $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ können rote Mikrokristalle der Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Pb})_2]$ in 76 %iger Ausbeute gewonnen werden. Die Umkristallisation aus DMF liefert rote rhombische Prismen, deren Struktur durch Röntgenbeugung aufgeklärt wurde. Es wird als Kristallsolvens ein Molekül DMF mit in die Struktur eingebaut. Der oktaedrische Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbcn mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Liganden ordnen sich meridional an und sind durch eine kristallographische zweizählige Drehspiegelachse (Drehung um 90°C) im Molekül nicht unterscheidbar. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 5.13.

Die Co-O und Co-N-Abstände liegen im selben Bereich wie für das oktaedrische Bispyridinaddukt $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})_2]$. Der Abstand zwischen Cobalt und den Ligandhaftatomen ist bei den oktaedrischen Komplexen, die in diesem Kapitel diskutiert werden, abhängig von der Ladung des Komplexfragmentes. Der Vergleich von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bp})_2]$ mit den Bindungslängen in den anionischen Fragmenten der Komplexe $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmso})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmf})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$ zeigen, dass letztere um knapp 0.1 Å kürzer sind.

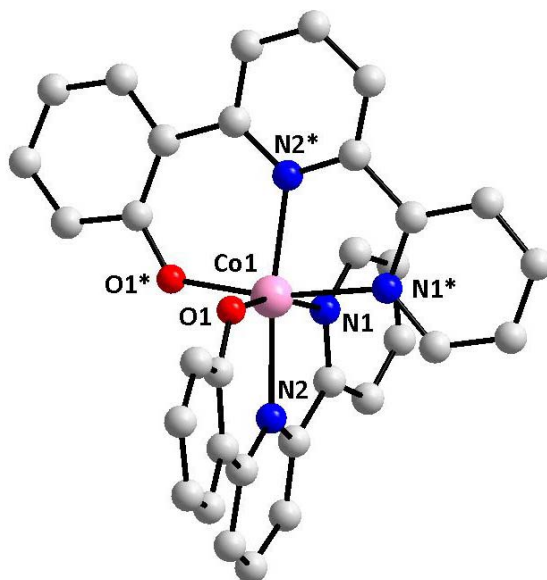


Abbildung 5.41: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bp})_2]$. Wegen der besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome sowie das unkoordinierte DMF nicht dargestellt.

Strukturbeispiele mit dem Bp-Ligand und zweiwertigem Cobalt können in der Literatur nicht gefunden werden. Allerdings berichteten *Jeffery et al.*^[108] von einem entsprechenden Co(III)-Komplex. Die Liganden der Co(III)-Verbindung weisen im Gegensatz zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bp})_2]$ ungleichmäßige Bindungsabstände zu dem Metall auf. Die Bindungslängen sind dabei bis zu 0.1 Å kürzer als in dem Co(II)-Komplex.

Tabelle 5.13: Ausgewählte Bindungslängen in Å und Winkel in ° für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bp})_2]$.

Bindung	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bp})_2]$	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Bp})_2]\text{PF}_6$ ^[108]	Bindung	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmsO})_6][\text{Co}(\text{Abp})_2]^*$
Co-O1	1.960(4)	1.886(4)	Co1-O1	1.899(2)
		1.869(3)	Co1-O2	1.880(2)
Co-N1	2.137(3)	1.912(4)	Co1-O3	1.866(2)
		1.914(5)	Co1-O4	1.904(2)
Co-N2	2.131(4)	1.923(4)	Co1-N1	1.953(7)
		1.925(4)	Co1-N4	1.879(4)

* = Berichtete Bindungslängen beziehen sich auf das Anion $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]^{2-}$.

Auch die Co-O-Bindungen im Anion von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmsO})_6][\text{Co}(\text{Abp})_2]$ um knapp 0.1 Å kürzer, was recht ungewöhnlich ist, da diese längere Abstände als in dem ungeladenen Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bp})_2]$ aufweisen sollten.

Betrachtet man die äquatoriale Ebene, welche von den Haftatomen O1, O1*, N1 und N1* aufgespannt wird, dann wird der größte Winkel mit $94.9(2)^\circ$ für O1-Co-O1* beobachtet. Es kommt zu Ladungsabstoßungen zwischen den negativ geladenen Sauerstoffatomen, die den größeren Winkel zur Folge haben. Des Weiteren offenbaren die Werte für die Winkel O1-Co-N1 bzw. O1*-Co-N1*, dass die Liganden eine wenig ausgeprägte sattelförmige Anordnung einnehmen (Abbildung 5.42).

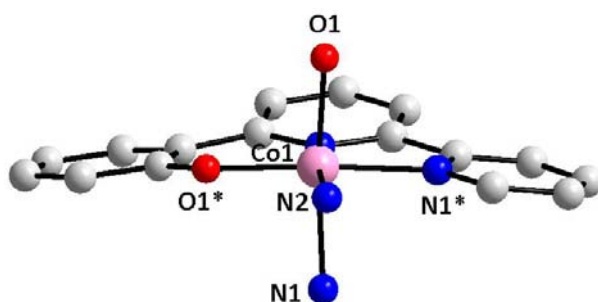


Abbildung 5.42: Sattelförmige Anordnung des Bp-Liganden in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bp})_2]$. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome weggelassen und der zweite Bp-Ligand nur andeutungsweise dargestellt.

5.2 Synthese von literaturunbekannten Liganden bzw. Komplexen

5.2.1 Synthese vierzähliger Schiff-Basenliganden

Juglon ist ein natürlich vorkommender orange-brauner Farbstoff, dessen systematischer Name 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon lautet. Es gehört zur Substanzklasse der Naphthochinone, die in der Natur vor allem in Pflanzen, Pilzen und Bakterien weit verbreitet sind.^[109-111] Das Juglon kann durch Extraktion mittels Ether von Pflanzenteilen des Walnussbaumes (*juglans regia*) isoliert werden.^[112] Dieser gibt das Juglon über seine Wurzeln in den Boden ab und behindert dadurch die Wurzelbildung anderer konkurrierender Pflanzen. Neben der zytotoxischen Wirkung hat das Juglon auch antibakterielle sowie fungizide Eigenschaften. Weitere bekannte Vertreter aus der Klasse der Hydroxynaphthochinone sind das 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Lawson), das als Farbstoff in der Hennapflanze vorkommt, oder das Plumbagin (5-Hydroxy-2-methyl-1,4-naphthochinon).^[113] In Abbildung 5.43 sind die Strukturformeln der drei Verbindungen dargestellt.

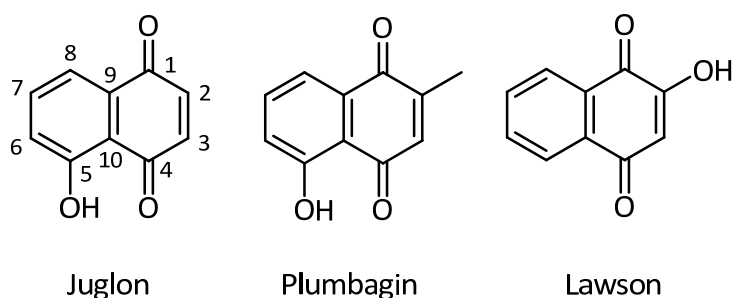


Abbildung 5.43: Strukturformeln von Juglon, Plumbagin und Lawson.^[113, 114]

Die chemische Reaktivität des Juglons ist stark von dessen Redoxverhalten geprägt. Es kann mittels NAD(P)H zu Semichinonradikalen reduziert werden, welche dann ihrerseits molekularen Sauerstoff zu Superoxid-Radikalanionen umsetzen (Abbildung 5.44).^[112]

In Gegenwart von Nukleophilen verhält sich die Verbindung wie ein typischer Michaelakzeptor und reagiert bereitwillig mit N-^[115-117] oder S-Nukleophilen.^[118-120] Die Reoxidation des chinoiden Systems kann spontan durch überschüssiges Chinon oder bei der Aufarbeitung unter Sauerstoffzutritt erfolgen.^[121] Auf seine chemische Eigenschaft, als Michaelakzeptor fungieren zu können, ist wohl vor allem die zytotoxische Wirkung des Juglons zurückzuführen. Insbesondere Cystein und Glutathion können so durch Ausbildung von Thioethern gebunden werden.^[122]

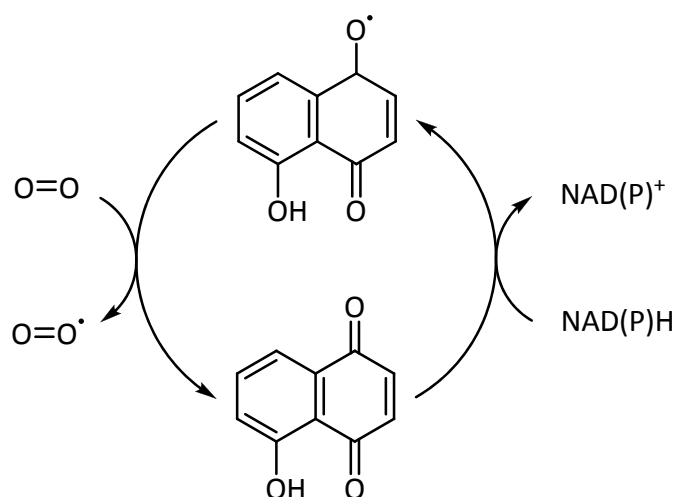


Abbildung 5.44: Bildung von reaktiven Sauerstoffspezies des Juglons.^[112]

In biologischen Systemen ist die Redoxaktivität eines Metalls oft an ebenfalls redoxaktive chinoide Cofaktoren gekoppelt.^[123, 124] Daher ist es besonders reizvoll, das Juglon in einen Schiff-Basenliganden einzubinden. Die resultierenden Komplexe könnten, wie das Juglon, eine besondere biologische Aktivität aufweisen oder als Farbstoffe eingesetzt werden.

Bis heute sind nur wenige Salen-Ligand mit chinoider Teilstruktur bekannt, in dem das Metall durch zwei Heteroatome, wie in dem Molekül $H_2Juglophen$ beobachtet (Abbildung 5.46), einer chinoiden Unterstruktur gebunden wird. *Durfee et al.*^[125, 126] veröffentlichten Cupfer- und Nickelkomplexe, die von der Molekülstruktur des Lawson abgeleitet sind (Abbildung 5.45). In der vollständig reduzierten Form kann der Chelatligand dem Metall vier Elektronen zur Verfügung stellen. Cyclovoltammetrische Untersuchungen an dem Cupferkomplex ergaben, dass zuerst ligandbasierte Reduktionen auftreten. Die Metallreduktion in dem tetraanionischen Cu(II)-Komplex wird erst bei extrem negativen Potentialen vollzogen.^[125]

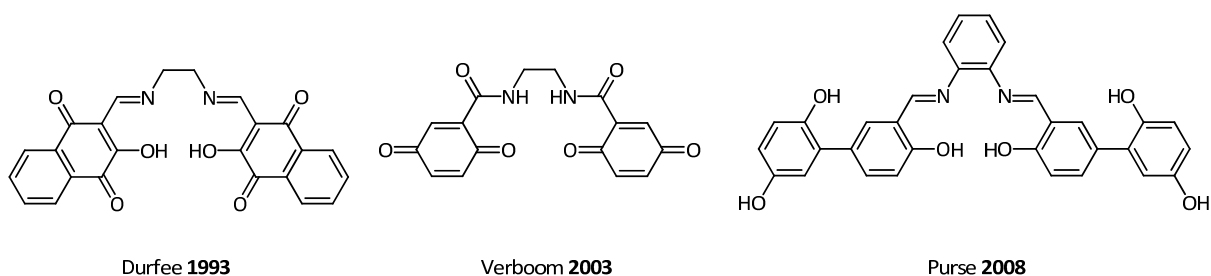


Abbildung 5.45: Bekannte Salen-artige Liganden mit chinoiden Teilstrukturen.

Verboom et al.^[127] setzten die hydrochinoide Form des in Abbildung 5.45 (Mitte) dargestellten Liganden während der palladiumvermittelten aeroben 1,4-Diacetoxylierung von 2-Phenyl-1,3-cyclohexadien ein. Es wurde postuliert, dass der Ligand mittels $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Pc})]/\text{O}_2$ (Pc = Phthalocyanin) oxidiert wird und nur noch über die Stickstoffatome befähigt ist, Palladium zu koordinieren.

Von diesen Arbeiten inspiriert publizierten *Purse*^[128, 129] im Jahre 2008 einen Salophen-Liganden, der in der 5-Position des Salicylaldehydteils einen Hydrochinonsubstituenten trägt. Durch Einwirkung von Sauerstoff werden die Hydrochinonteile des Liganden oxidiert. Der daraus abgeleitete Cobaltkomplex erweist sich als der bessere Cokatalysator, im Vergleich zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]/\text{Hydrochinon}$, in der palladiumvermittelten aerobischen 1,4-Diacetoxylierung von 1,3-Cyclohexadien.

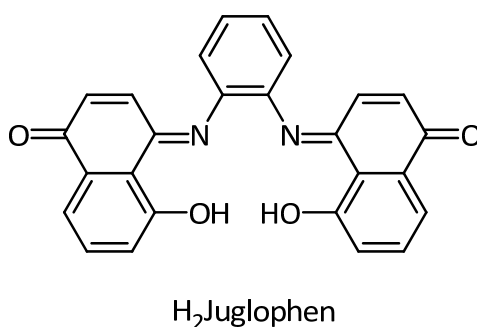


Abbildung 5.46: Strukturformel des literaturunbekannten Chelatliganden $\text{H}_2\text{Juglophen}$.

Inspiriert durch diese Arbeiten sollte ein Schiff-Basenligand entwickelt werden, der aus Juglon und 1,2-Phenylendiamin aufgebaut wird (Abbildung 5.46). Die Namen des

Kondensationsproduktes ist aus den Namen der Bausteine zusammengesetzt und orientiert sich an der Namensgebung der bekannten Schiff-Basenliganden.

5.2.1.1 Syntheseveruche mittels Schiff-Basenkondensation

Um das Juglophen über eine Schiff-Basenkondensation aufzubauen, musste zuerst Juglon, ausgehend von 1,5-Dihydroxynaphtalin durch Oxidation mit $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ und Sauerstoff in Acetonitril, dargestellt werden.^[130, 131] Nach abgeschlossener Reaktion wurde bis zur Trockne eingengt und mit *n*-Heptan in einer Soxleth-Apparatur heißextrahiert.^[132] Das anfallende Juglon konnte analysenrein in Form von orangen Nadeln und mit einer Ausbeute von 57 % (Lit.: 90 %^[130]) erhalten werden. Anstelle der Heißextraktion kann auch eine Säulenchromatographie (Kieselgel) mit CHCl_3 als Eluent durchgeführt werden.^[130]

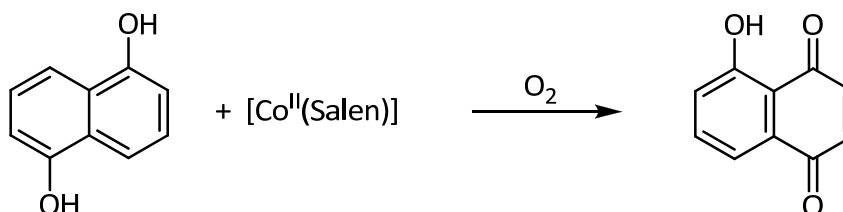


Abbildung 5.47: Darstellung von Juglon nach *Duchstein*.^[130]

Alternative Methoden zur Herstellung des Juglons beruhen auf der Verwendung von CuCl ,^[132, 133] oder hypervalenten Iodverbindungen als Oxidantien.^[134, 135]

p-Chinone wie das 2,6-Dimethoxy-*p*-chinon lassen sich nach *Horner* und *Göwecke*^[136] in Eisessig mit 1,2-Phenylendiamin zu dem entsprechenden Diimin umsetzen. Daher wurde in den ersten Experimenten zur Darstellung des Schiff-Basenliganden $\text{H}_2\text{Juglophen}$ die Kondensation von Juglon und 1,2-Phenylendiamin getestet (Abbildung 5.48). Die unkatalysierten sowie mit *p*-TsOH katalysierten Umsetzungen der beiden Komponenten in trockenem Methanol blieben erfolglos. Nach kurzer Zeit fiel ein brauner Feststoff aus, der in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. In d_6 -DMSO konnten

^1H -NMR-Spektren (300 MHz) der braunen Feststoffe aufgenommen werden, die nicht interpretierbar sind. Mit Hilfe der Massenspektrometrie (ESI-MS, MeOH) konnte der Molekülionenpeak des $\text{H}_2\text{Juglophens}$ ebenso nicht nachgewiesen werden.

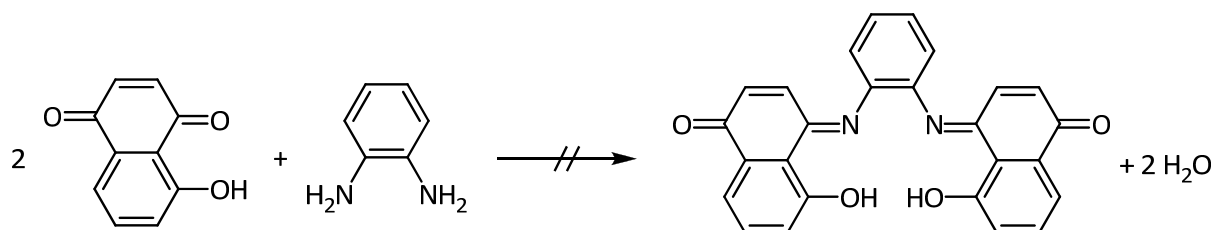


Abbildung 5.48: Versuchte Darstellung von $\text{H}_2\text{Juglophen}$ mittels Kondensation.

Die Übertragung der Arbeitsweise von *Horner* und *Göwecke*^[136] auf das 5-Hydroxy-1,4-Naphthachinon führt unter Luftausschluss in entgastem Eisessig ebenfalls zu einem braunem, schwerlöslichen Produkt, dessen zugehöriges ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d_6 -DMSO) aufgrund einer Vielzahl an nicht definierbaren Signalen nicht auswertbar ist.

Tabelle 5.14: Versuchte Kondensationsreaktionen von Juglon mit 1,2-Diaminen. Alle Reaktionen wurden unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Amin	Lösungsmittel	Zusatz	Wasserabscheider	Ausbeute
1,2-Phen	MeOH	-	-	-
1,2-Phen	MeOH	<i>p</i> -TsOH	-	-
1,2-Phen	Toluol	<i>p</i> -TsOH	ja	-
1,2-Phen	Eisessig	-	-	Spuren
1,2-En	MeOH	-	-	-
1,2-En	MeOH	<i>p</i> -TsOH	-	-
1,2-En	Toluol	<i>p</i> -TsOH	ja	-
1,2-En	Eisessig	-	-	-

Allerdings zeigt das Massenspektrum des braunen Feststoffes, dass die gewünschte Verbindung entstanden ist. Nachdem die Kondensationsreaktion von 1,2-Phenylendiamin mit Juglon nicht zum Erfolg führten, wurde die Versuchsreihe mit Ethylendiamin als

Aminkomponente wiederholt. Zur besseren Übersichtlichkeit sind alle Experimente in Tabelle 5.14 zusammengefasst.

Der unselektive Verlauf der Experimente hat verschiedene Gründe. Weithin bekannt ist, dass aromatische Amine, und im Besonderen Phenylendiamine, oxidationsempfindlich sind.^[137]

Naphthochinone werden dagegen in der organischen Synthese als milde Oxidationsmittel eingesetzt.^[121] Es können daher Redoxreaktionen unter Bildung von Semichinonradikalen und *o*-Phenylendiaminradikalkationen stattfinden. Endprodukte der Redoxreaktion wären das Naphthalin-1,4,5-triol und *o*-Chinodiimin. Das Naphthalin-1,4,5-triol kann nach *Brockmann* und *Laatsch*^[138] durch anaerobes Erhitzen mit Juglon im sauren Medium 3,3'-Bijuglon und *cyclo*-Trijuglon bilden.

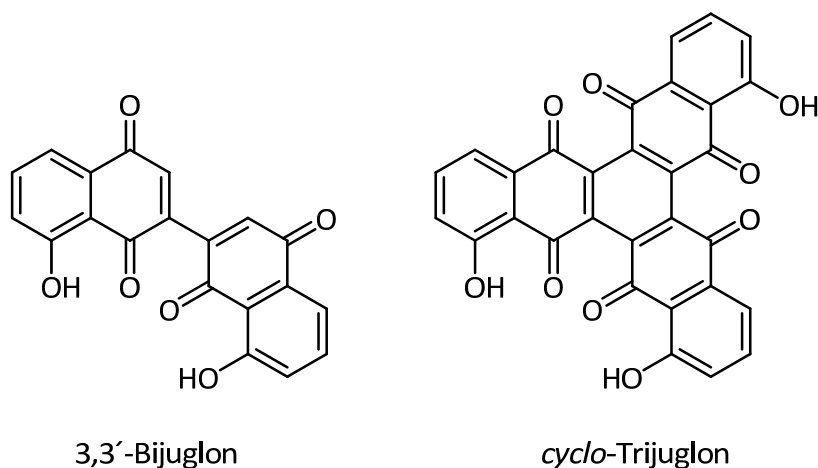


Abbildung 5.49: Strukturformeln von 3,3'-Bijuglon und *cyclo*-Trijuglon.^[138]

Die Verbindungen aus Abbildung 5.49 konnten mittels ESI-MS (MeOH) nicht nachgewiesen werden, vermutlich wegen Folgereaktionen mit *o*-Phenylendiamin, Semichinonradikalen oder Phenylendiaminradikalkationen. Die schlechte Löslichkeit der erhaltenen Feststoffe lässt auf höhermolekulare Strukturen mit Wasserstoffbrücken schließen, die intra- oder intermolekular auftreten.

Das Misslingen der Kondensationsexperimente muss nicht allein auf das Redoxverhalten der einzelnen Komponenten zurückzuführen sein. Wie schon von *Griesbeck*^[121] formuliert, sind die Naphthochinonderivate auch gute Michaelakzeptoren, wodurch es ebenfalls zu Nebenreaktionen kommen kann. Ein möglicher Lösungsansatz besteht darin, die reaktive

Doppelbindung des Juglons zu reduzieren und das 5-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin mit einem Diamin zur Reaktion zu bringen (Abbildung 5.53).

Dieser Idee folgend wurde im ersten Schritt das Juglon ohne Ausschluss von Sauerstoff mit SnCl_2 in 12 %iger Salzsäure reduziert. Die Extraktion der wässrigen Phase mit CHCl_3 und nachfolgende Umkristallisation des Rohproduktes unter Argon aus Hexan führten zu gelben Nadeln in 52 %iger Ausbeute (Lit.: 70 %^[139]).

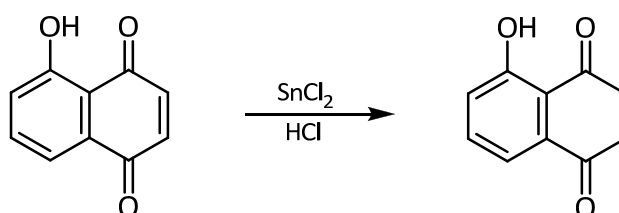


Abbildung 5.50: Darstellung von 5-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin nach Tolbert.^[139]

Sämtliche Reaktionen, in denen das 5-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin (β -Hydrojuglon) als Edukt eingesetzt wird, sollten unter einer Schutzgasatmosphäre gehandhabt werden, da mit Sauerstoff die sofortige Reoxidation zum Juglon erfolgt.^[140] Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung ist in Abbildung 5.51 dargestellt. Es werden die Resonanzen für eine phenolische OH-Gruppe bei $\delta = 12.11$ ppm, drei Protonen im aromatischen Bereich sowie ein Multiplett mit der Intensität von 4 Protonen bei $\delta = 3.11$ ppm beobachtet. Die chemische Verschiebung der Methylenprotonen ist ein klarer Hinweis darauf, dass die Verbindung als Ketotautomer vorliegt. Des Weiteren können aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum die typischen Resonanzen für Carbonylkohlenstoffatome bei $\delta = 202.7$ und 195.4 ppm identifiziert werden.

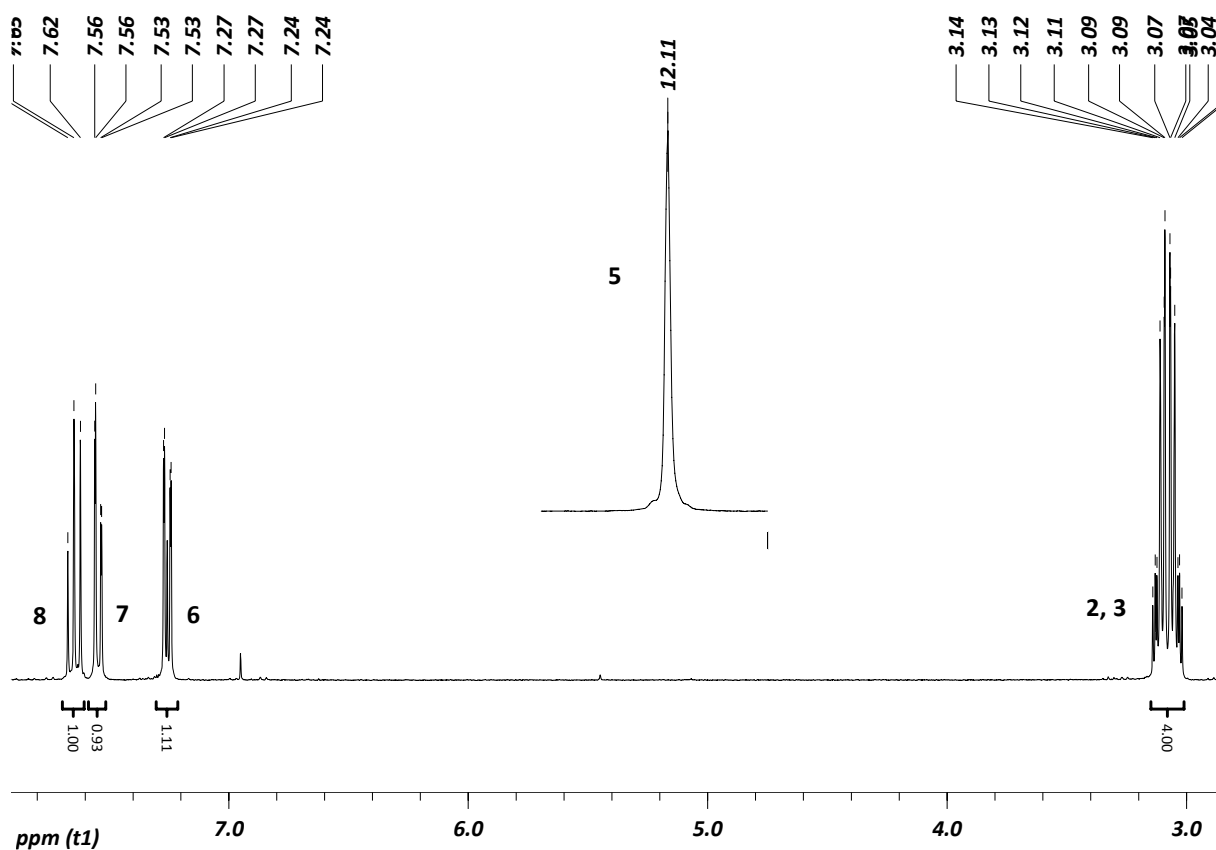


Abbildung 5.51: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von 5-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin.

Wird die Reduktion mit SnCl_2 unter einer Schutzgasatmosphäre mit N_2 -gesättigter Salzsäure vollzogen, so wird das andere Tautomer 1,4,5-Trihydroxynaphthalin erhalten.^[140] Das zugehörige ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 5.52 gezeigt. Im Gegensatz zu dem Ketotautomer werden jetzt drei Resonanzen für phenolische OH-Gruppen mit einem jeweiligen Integral von eins beobachtet. Die Resonanzen der Protonen H2 und H3 sind um knapp 3 ppm tieffeldverschoben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind keine Verschiebungen für Carbonylkohlenstoffe zu erkennen.

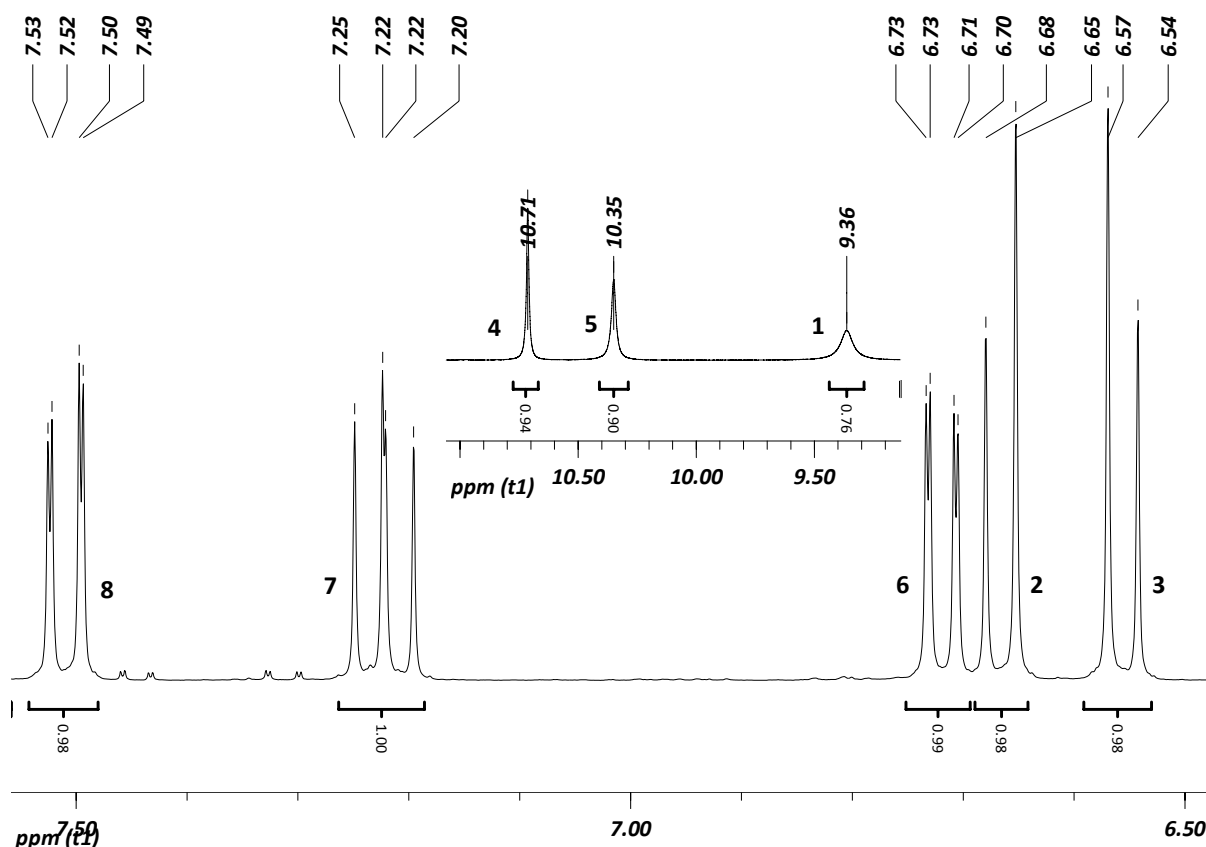
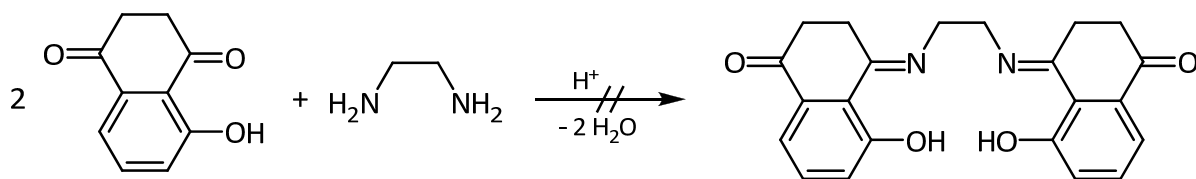


Abbildung 5.52: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d_6 -DMSO) von 1,4,5-Trihydroxynaphthalin.

Beide tautomere Formen sind bei RT stabil und lassen sich nicht ohne weiteres in das andere Tautomer umwandeln. Obwohl die Triolform eine zusätzliche aromatische Stabilisation erfährt, wird das Ketotautomer favorisiert. *Pearson et al.*^[140] führen dies auf die unterschiedliche Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in den zwei Tautomeren zurück.

Die Experimente mit β -Hydrojuglon als Carbonylkomponente der Kondensationsreaktion wurden wegen der besseren Löslichkeit der Verbindung in Dichlormethan durchgeführt. Aufgrund der eigenen Erfahrungen mit Kondensationsreaktionen zur Darstellung von Schiff-Basen wurde in ersten Testansätzen 1,2-Ethylen- anstelle von 1,2-Phenylendiamin verwendet, weil das aliphatische Diamin nukleophiler ist.

Für die in Abbildung 5.53 gezeigte Reaktion wurden beide Verbindungen unter einer Argonatmosphäre in Dichlormethan gelöst. Es wurde noch zusätzlich Camphersulfonsäure als saurer Katalysator beigelegt. Nach wenigen Augenblicken erfolgte ein Farbumschlag nach Rot. Die Reaktion wurde drei Stunden in der Siedehitze gerührt.

Abbildung 5.53: Versuchte Darstellung von H₂β-Hydrojuglen.

Durch Einengen des Lösungsmittels konnte ein rötlich bis violetter Feststoff isoliert werden, dessen ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, *d*₈-THF) nicht auswertbar war. In dem zugehörigen Massenspektrum (ESI-MS, MeOH) konnten zwei Molekülionenpeaks mit der empirischen Formel C₁₂H₁₀N₂O₂H₁ [M+H⁺] und C₂₆H₂₄N₆O₂ [M⁺] identifiziert werden. Diesen können nach Abbildung 5.54 folgende Strukturformeln zugewiesen werden.

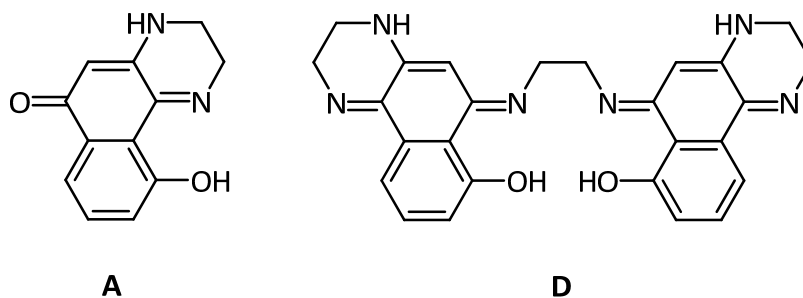


Abbildung 5.54: Massenspektrometrisch (ESI-MS, MeOH) nachgewiesene Verbindungen der Kondensationsreaktion aus Abbildung 5.53.

Die Verbindung **A** und **D** sind Folgeprodukte der einfachen sowie doppelten Kondensationsreaktion der Edukte 1,2-Ethyldiamin und 5-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, sowie anschließender Reaktion mit Sauerstoff. Exemplarisch für beide Verbindungen soll hier die Bildung von **A** diskutiert werden. Die Monokondensation von 1,2-Ethyldiamin und 5-Hydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin ergibt **C** (Abbildung 5.55), das aber nur unter Sauerstoffausschluss stabil ist. Dieses Postulat steht im Einklang mit den Beobachtungen von *Pearson et al.*^[140] für die entsprechende Ketoverbindung.

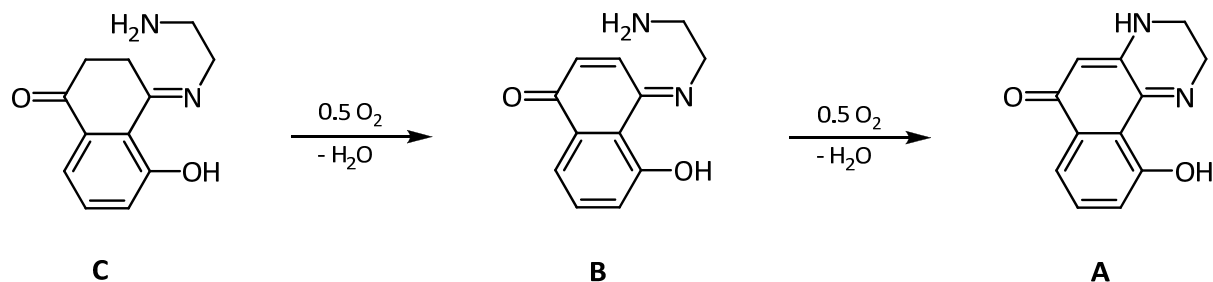


Abbildung 5.55: Bildung des Monokondensats A.

Im nächsten Schritt wird **C** mit Hilfe von Sauerstoff unter Wasserabspaltung zu **B** oxidiert. Dieses ist wie das Juglon ein Michaelakzeptor^[121] und kann nun intramolekular von der zweiten Aminfunktion angegriffen werden. Unter erneuter Wasserabspaltung und Reoxidation wird **A** erhalten. Ohne die Bildung der Zwischenstufe **B** kann die Synthese von **A** nicht erklärt werden, da der Angriff der Aminogruppe auf die Methylenprotonen von **C** nicht beobachtet wird. Die Bildung von **D** verläuft im Prinzip analog zur der von **A**, nur dass die Stöchiometrie der zu grunde liegenden Reaktion 3:2 beträgt.

Die Konstitution der Verbindung **A** fußt auf den Aussagen von *Auterhoff*,^[141] der u. a. die Ketiminbildung von Hydroxyanthrachinonen mit Ammoniak untersuchte. Besonders bevorzugt ist bei der Reaktion mit Aminen diejenige Carbonylgruppe, bei der sich in *peri*-Stellung eine OH-Gruppe befindet. Das Produkt wird durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Die Ergebnisse von *Farina*^[142] und *Chaker*^[143] sind deckungsgleich mit den *Auterhoff*-schen.

Die Reaktion nach Abbildung 5.53 ist mit einigen Nachteilen behaftet. Sie verläuft unselektiv und ist präparativ mit großem Aufwand verbunden. Das Zielmolekül H₂β-Hydrojuglen konnte nicht in Reinform isoliert werden. Dessen Existenz kann indirekt durch den Nachweis der Verbindung **D** bewiesen werden. Fraglich bleibt auch, ob die Reaktion auf der Stufe des β-Hydrojuglens stehen bleibt oder ob der Ligand direkt mit zwei weiteren Molekülen 1,2-Ethandiamin reagiert. Wäre das letztere der Fall, dann ließe sich das Juglophen über diesen Weg nicht darstellen.

Da die vinyllischen Protonen des Juglons von Nukleophilen substituiert werden können (Abbildung 5.55Abbildung 5.61), ist eine andere Herangehensweise, die entsprechenden Wasserstoffatome gegen Reste R^1 auszutauschen. Dadurch könnten Nebenprodukte, wie sie Abbildung 5.54 dargestellt sind, bei Durchführung einer Kondensationsreaktion vermieden werden. Im selben Zug könnte durch die Einführung elektronenreicher Substituenten das Oxidationspotential des Juglonderivates verändert werden, so dass eventuell Redoxreaktionen mit dem Amins substrat der Kondensationsreaktion ausbleiben.

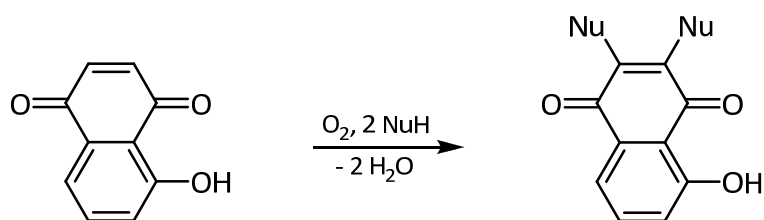


Abbildung 5.56: Substitution der vinyllischen Protonen des Juglons unter oxidativen Bedingungen.

Mit Schwefelnukleophilen lassen sich nach *Tandon*^[118] beide Protonen des Michaelsystems im Juglon substituieren. Hierzu wurde das Juglon in Ethanol gelöst und mit zwei Äquivalenten Thiophenol versetzt. Anschließend wurde für drei Stunden in der Siedehitze gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der anfallende graue Feststoff wurde aus Methanol umkristallisiert. Nach dieser Vorschrift konnten 35 % (Lit.: k. A.^[118]) des 5-Hydroxy-2,3-dithiophenyl-1,4-naphthochinon (Abbildung 5.56, $R^1 = SPh$) gewonnen werden. Die Verbindung wurde mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie (HRMS-ESI, MeOH) charakterisiert.

Das thioethersubstituierte Juglon wurde im nächsten Schritt der Kondensation mit 1,2-Ethylendiamin unterworfen. Ersteres wurde in einem Gemisch aus trockenem Ethanol/Toluol vorgelegt und langsam mit einer verdünnten toluolischen Lösung des Diamins versetzt. Als saurer Katalysator wurden einige Milligramm Camphersulfonsäure hinzugegeben. Die Lösung wurde drei Stunden unter Rückfluss erhitzt und färbte sich dabei orange.

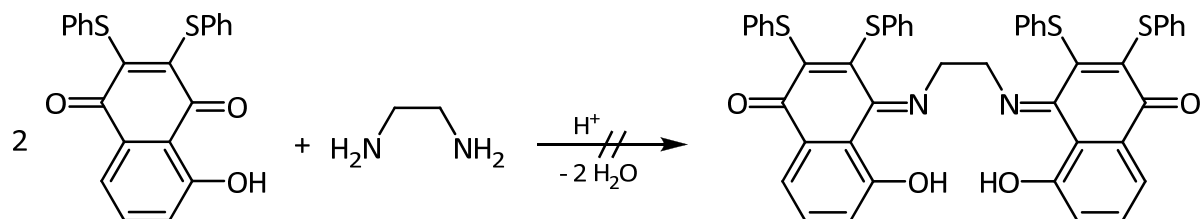


Abbildung 5.57: Versuchte Kondensation von 2 Äq. 5-Hydroxy-2,3-dithiophenyl-1,4-naphthochinon mit 1 Äq. 1,2-Ethylendiamin.

Beim Abkühlen der Lösung kristallisierte eine gelbe Substanz aus, deren Kristallstruktur mittels Röntgenbeugung aufgeklärt wurde. Es handelt sich dabei um 1,4,5-Trihydroxy-2,3-dithiophenyl-naphthalin, das in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Abbildung 5.58 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung. Die Phenylringe der Thioethereinheiten stehen im Winkel von $87.1(1)$ bzw. $87.6(1)^\circ$ zu dem Naphthalinsystem und sind damit annähernd senkrecht zu diesem angeordnet. Zueinander stehen sie in einem Winkel von $31.7(2)^\circ$.

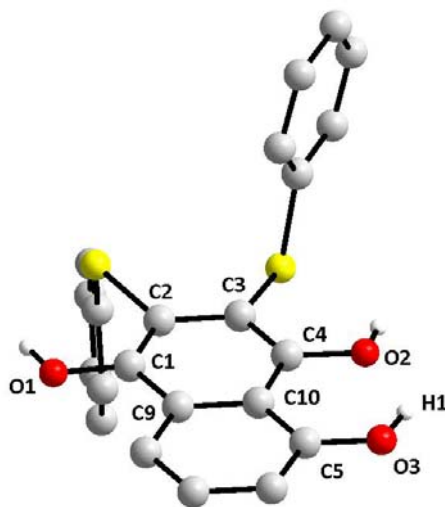


Abbildung 5.58: Molekülstruktur von 1,4,5-Trihydroxy-2,3-dithiophenyl-naphthalin.

Alle C-O-Abstände im Molekül liegen im Bereich von phenolischen C-OH-Bindungen.^[33, 144] Die Bindungen O1-C1 und O2-C4 sind um 0.136 bzw. 0.151 Å länger als in vergleichbaren Juglonderivaten.^[144] Auch die Wasserstoffbrückenbindung H1-O2 in dem Triolderivat ist mit 1.920(3) Å um 0.2 Å etwas länger als in der von Tan^[144] veröffentlichten Juglonstruktur. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 5.15 zu finden.

Tabelle 5.15: Ausgewählte Bindungslängen in Å von 1,1,4,5-Trihydroxy-2,3-dithiophenyl-naphthalin sowie Literaturabgleich.^[144]

Bindung	diese Arbeit	Tan ^[144]	Bindung	diese Arbeit	Tan ^[144]
O1-C1	1.358(4)	1.222(1)	C1-C2	1.379(5)	1.478(1)
O2-C4	1.375(5)	1.224(1)	C2-C3	1.427(5)	1.338(1)
O3-C5	1.345(5)	1.342(2)	C3-C4	1.369(5)	1.467(1)
C9-C1	1.430(5)	1.501(1)	C4-C10	1.432(5)	1.467(1)

Die Kristalle des 5-Hydroxy-2,3-dithiophenyl-1,4-naphthochinons, die nach Abbruch der versuchten Kondensation aus 5-Hydroxy-2,3-dithiophenyl-1,4-naphthochinon und 1,2-Ethylendiamin gewonnen wurden (Abbildung 5.57), können mit der Reduktion durch Ethanol erklärt werden. Die Reduktion scheint gegenüber der Kondensation bevorzugt zu sein. Auch andere schwache Reduktionsmittel wie DMSO zeigend diese Tendenz. Wird d_6 -DMSO anstatt $CDCl_3$ als NMR-Lösungsmittel gewählt, werden die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (300 bzw. 75 MHz) des Triols erhalten. Das 1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 5.61 dargestellt. Es werden drei Resonanzen für phenolische OH-Gruppen bei $\delta = 11.96, 10.64$ und 9.24 ppm mit jeweils einem Integral von eins beobachtet. Die Signale der aromatischen Protonen liegen in dem Bereich von 7.02 - 7.74 ppm. Die Summe der Integrale entspricht der geforderten Anzahl von 13 Protonen. Dagegen werden in $CDCl_3$ die Protonen- und Kohlenstoffspektren des Naphthochinons erhalten.

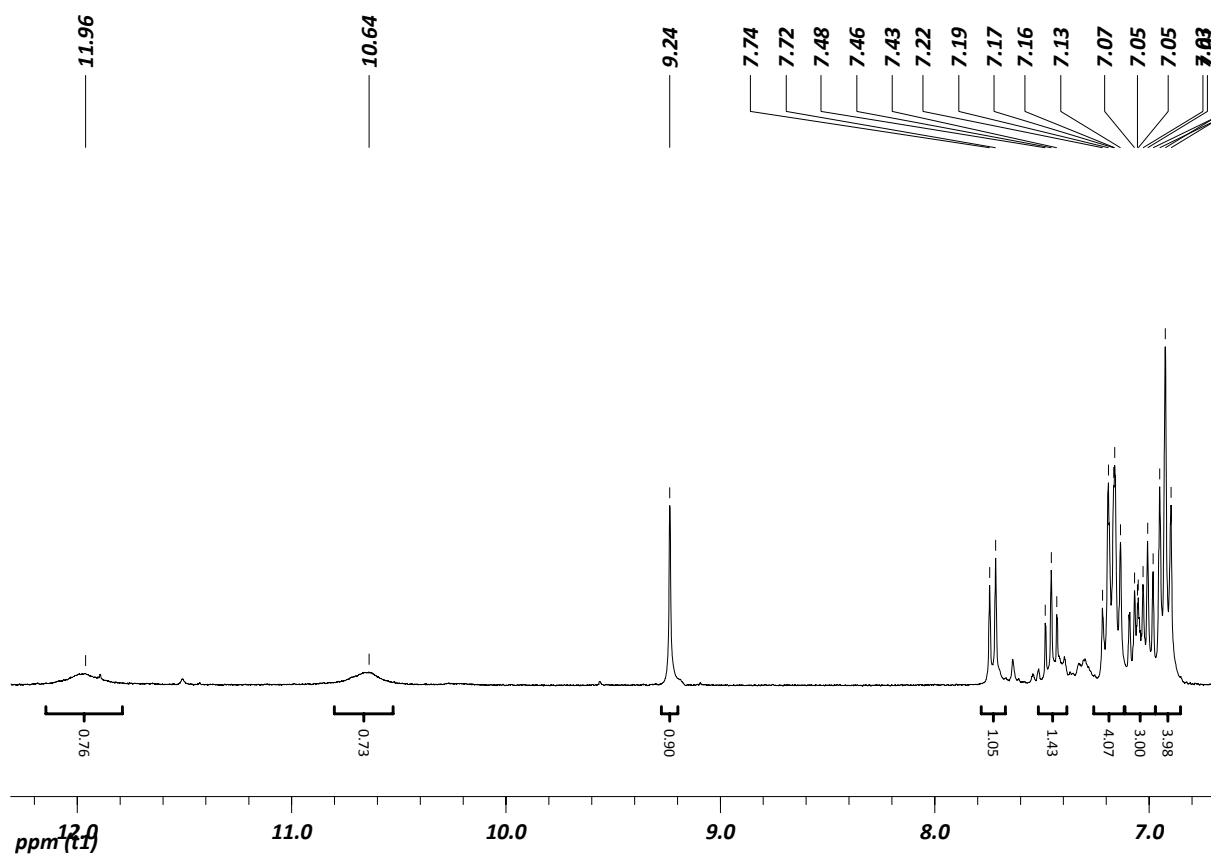


Abbildung 5.59: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d_6 -DMSO) von 1,4,5-Trihydroxy-2,3-dithiophenyl-naphthalin.

Die Bildung des 1,4,5-Triethoxy-2,3-dithiophenyl-naphthalins ist die Erklärung für die nicht geglückte Kondensationsreaktion aus Abbildung 5.57. Es konnten mit der NMR-Spektroskopie bzw. Massenspektrometrie weder der $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Chelat noch ein Monokondensationsprodukt nachgewiesen werden. Zudem ist das gewählte Substrat ein elektronenreiches Keton, das langsamer mit Aminen reagiert als die vergleichbaren Aldehyde. Wegen der Gefahr der Triolbildung wurde auf andersartige substituierte Juglone verzichtet.

5.2.1.2 Darstellung von H₂Juglophen unter oxidativen Bedingungen

Die Arbeiten von *Ektova et al.*^[145-147] beschreiben die Reaktion von Aniliniumkationen mit 1,5-Dihydroxynaphthalin. Als Produkte werden 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon-4-imine erhalten (Abbildung 5.60). Die Umsetzung mit aromatischen Diaminen ist nicht bekannt.

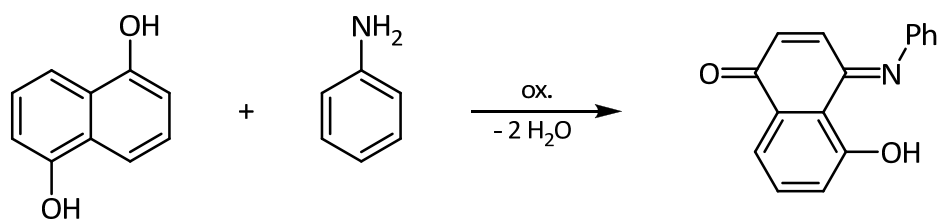


Abbildung 5.60: Darstellung von N-Aryl-5-hydroxy-1,4-naphthochinon-4-imin nach *Ektova et al.*^[145-147] (ox = K₃[Fe(CN)₆], HIO₃, NaIO₄).

Daher wurde versucht, Arbeitsweise von *Ektova* auf das 1,2-Phenylendiamin zu übertragen. Das 1,5-Dihydroxynaphthalin wurde zusammen mit 1,2-Phenylendiamin in Ethanol gelöst und eine wässrige Lösung von K₃[Fe^{III}(CN)₆] zugetropft. Bei Zugabe des Oxidationsmittels trat eine Schwarzfärbung der Suspension auf. Nach zwei Stunden wurde die Reaktion abgebrochen und eine Probe aus der Lösung gezogen, die massenanalytisch untersucht wurde. Im Massenspektrum der Probe konnte der Molekülionenpeak des Juglophens nicht identifiziert werden.

Die Wiederholung des Experimentes mit HIO₃ als Oxidationsmittel führt zu einer veränderten Beobachtung. Auch hier färbte sich die Suspension nach Zugabe des Oxidans schwarz, jedoch fiel nach kurzer Zeit ein rotbrauner Feststoff aus. Es wurde vorschriftsgemäß zwei Stunden bei RT gerührt, der Feststoff abfiltriert und mit Ethanol gewaschen. Der Feststoff wurde mittels Massenspektrometrie (HRMS-ESI, MeOH) untersucht. Es konnte der Molekülionenpeak des Juglophens nachgewiesen werden.

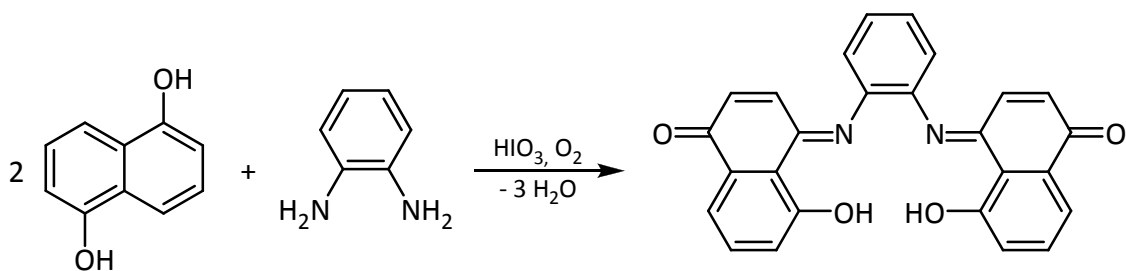


Abbildung 5.61: Darstellung von Juglophen nach der adaptierten Vorschrift von *Bukhtoyarova und Ektova*.^[146]

Es wurde ein ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz) des Rohproduktes in CDCl_3 aufgenommen (Abbildung 5.62).

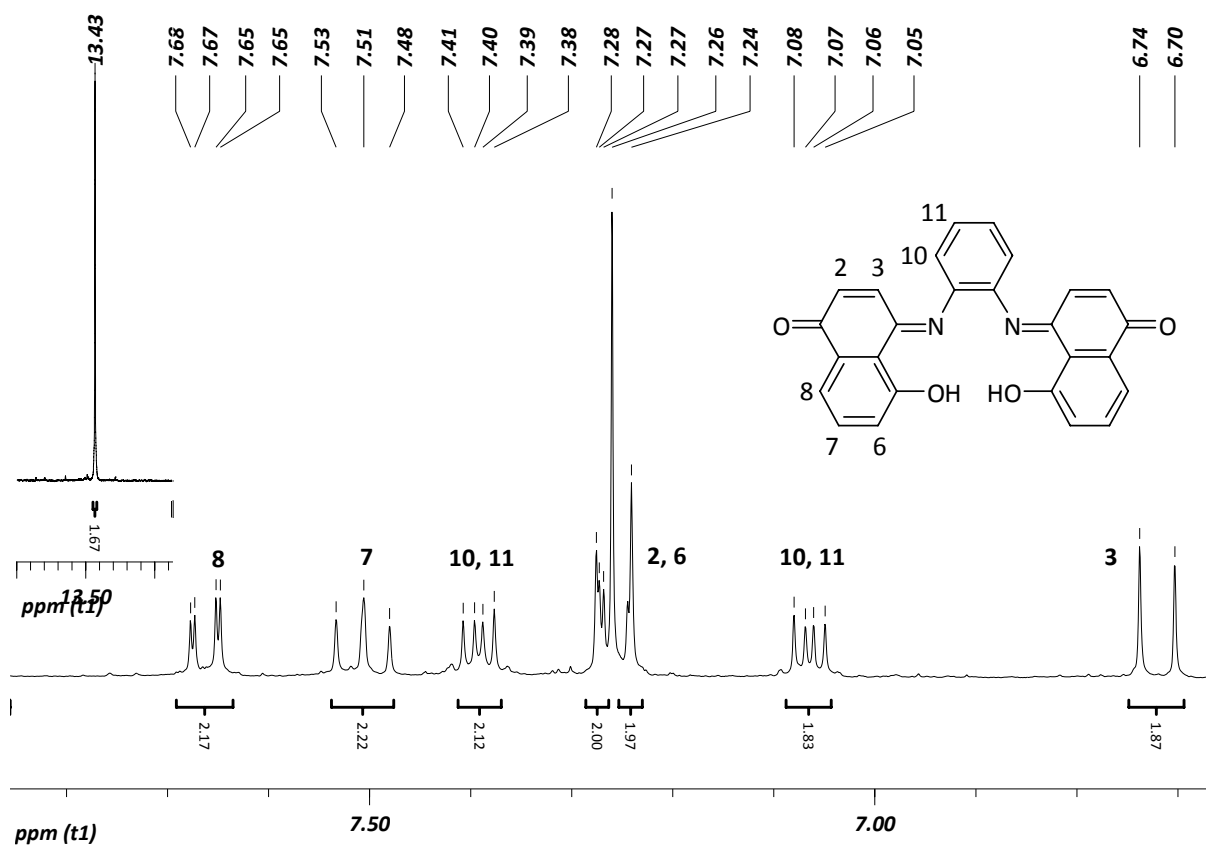


Abbildung 5.62: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $\text{H}_2\text{Juglophen}$.

Im ^1H -NMR-Spektrum findet man im Vergleich zum Juglon eine Tieffeldverschiebung für die phenolischen Protonen ($\delta = 13.43$ ppm) um ca. 2 ppm, was darauf zurück zu führen sein sollte, dass eine stärker ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindung im Molekül vorzufinden

ist. Die chinoiden Protonen H2 und H3 spalten jeweils in ein Dublett mit einer vincinalen-*cis*-Kopplungskonstante von 10.4 Hz auf. H2 fällt zudem mit den Signalen von H6 und dem NMR-Lösungsmittel zusammen. Die Protonen H6, H7 und H8 weisen das Aufspaltungsmuster eines ABX-Spinsystems auf. Da $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen auftreten, spalten die Protonen H6 und H8 jeweils in Doppeldubletts mit $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz auf. Die Protonensignale H10, H11 des Phenylendiaminteils werden bei $\delta = 7.40$ und 7.07 ppm mit jeweils einer Intensität von zwei beobachtet. Im zugehörigen ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) liegt die Resonanz des Carbonylkohlenstoffatoms C1 bei 184.6 ppm. Der Kohlenstoff der Azomethineinheit (180.2 ppm) ist im Vergleich zu $\text{H}_2\text{Salophen}$ extrem tieffeldverschoben (vgl. Tabelle 5.1). Des Weiteren werden weitere Resonanzen für $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OH}$ bei 160.8 ppm sowie 10 Signale im Bereich von 115.4-138.3 ppm gefunden.

Die Elementaranalyse des Rohproduktes weist einen Iodgehalt von knapp 22 % auf. Bevor die Komplexierung mit Metallen durchgeführt wird, müssen die Iodverunreinigungen entfernt werden. In Tabelle 5.16 sind verschiedene Aufreinigungsversuche zusammengefasst.

Tabelle 5.16: Versuchte Aufreinigung von $\text{H}_2\text{Juglophen}$.

Eintrag	Aufreinigung durch	Iodgehalt in %
1	-	21.6
2	verd. NaHCO_3	21.0
3	konz. NH_3	17.1
4	ges. NaHCO_3	9.8
5	verd. NH_3	4.3
6	MeOH/NaOMe ; HOAc	3.53
7	Hexan, KI, Wasser	3.22

Eintrag 2-5: Das $\text{H}_2\text{Juglophen}$ wurde in CHCl_3 gelöst und mit dem jeweiligen Reagens bzw. dessen wässrige Lösung ausgeschüttelt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Feststoff im Vakuum getrocknet.

Eintrag 5: Das $\text{H}_2\text{Juglophen}$ wurde in basifizierten Methanol (NaOMe) gelöst und mit HOAc umgefällt.

Eintrag 6: Eine wässrige Suspension des $\text{H}_2\text{Juglophen}$ s wurde mit KI versetzt und Iodverunreinigungen mit Hexan ausgeschüttelt.

Es wurden Chloroformlösungen des Liganden angefertigt, die mit konzentrierten bzw. verdünnten Ammoniak- oder NaHCO_3 -Lösungen ausgeschüttelt wurden (Eintrag 2-5). Das Chloroform wurde abgedampft und der Feststoff im Feinvakuum getrocknet. In allen Fällen konnten die iodhaltigen Verunreinigungen nicht völlig entfernt werden.

Das Dianion des Juglophens weist in basifizierten, polaren Medien eine hohe Löslichkeit auf. Daher wurde versucht, dieses aus einer mit NaOMe basifizierten methanolischen Lösung durch Neutralisation des pH-Wertes mit Essigsäure umzufällen (Eintrag 6). Der Filterkuchen wurde mit Wasser und Methanol gewaschen, bevor dieser im Feinvakuum getrocknet wurde. Alternativ hierzu wurde der Ligand in Wasser suspendiert (Eintrag 7) und mit KI versetzt. Das durch die Komproportionierungsreaktionen entstandene Iod wurde durch Ausschütteln der wässrigen Phase mit Hexan entfernt. Jedoch konnten die Iodverunreinigungen in beiden Fällen nicht rückstandsfrei entfernt werden. Der gemessene Iodgehalt der Feststoffe spricht gegen kovalent gebundenes Iod.

In zwei weiteren Experimenten wurde versucht, das Rohprodukt mit NaHSO_3 oder $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zu behandeln, um die iodhaltigen Verunreinigungen zum Iodid-Ion zu reduzieren. Dieses sollte im Anschluss mit einer Ag^+ -Lösung durch Ausfällen von AgI aus dem Produkt entfernt werden.

Unter einer Schutzgasatmosphäre wurde das Juglophen in THF gelöst und eine wässrige Lösung des Reduktionsmittels hinzugefügt. Nachdem drei Stunden in der Siedehitze gerührt wurde, wurde die organische Phase abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und von dem roten Rohprodukt ein ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d_8 -THF) aufgenommen.

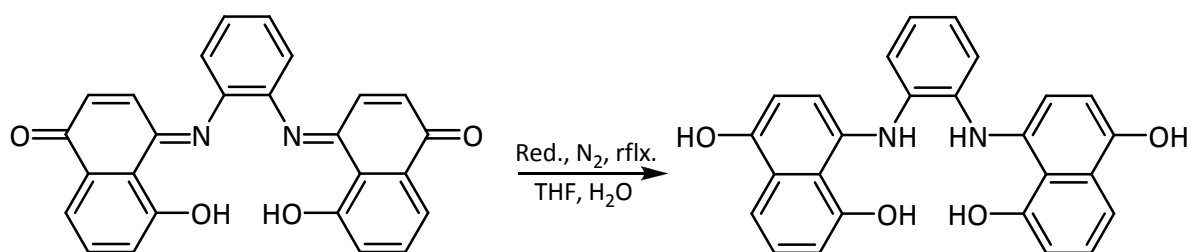


Abbildung 5.63: Umsetzung von H_2 Juglophen mit Reduktionsmitteln (Red. = NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), um Iodverunreinigungen zu entfernen bei gleichzeitiger Überführung in die *Leuco*-Form.^[148]

Nach Analyse des ^1H -NMR-Spektrums kann auf das Vorliegen von mehreren organischen Verbindungen geschlossen werden. Neben einer Vielzahl von aromatischen Signalen wurden mehrere OH- bzw. NH-Resonanzen mit unterschiedlichen Intensitäten gefunden. *Bezverkhi*^[148] beobachteten, dass 1,4-Benzochinonimine sich mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in deren *Leuco*-Form überführen lassen. Möglicherweise kommt es auch zur Bildung von Hydrogensulfit-Addukten. Auf das Behandeln des Rohproduktes mit einer AgNO_3 -Lösung wurde verzichtet.

Des Weiteren wurde das Rohprodukt erfolglos aus Chloroform, Ethanol oder Toluol umkristallisiert. Auch die Soxlethextraktion mit Chloroform oder Toluol als Lösungsmittel blieben erfolglos. Die säulenchromatographische Aufreinigung mit Chloroform oder mit Lösungsmittelgemischen aus Chloroform und Hexan waren ebenso nicht erfolgreich.

Da es nicht möglich war, die iodhaltigen Verbindungen vollständig zu entfernen, wurden alternative Oxidationsmittel erprobt. Diese sind in Tabelle 5.17 zusammengefasst. Die Reaktionsbedingungen waren die gleichen, wie bei Verwendung von HIO_3 als Oxidationsmittel. Während mit Wasserstoffperoxid, Kaliumhexacyanoferrat(III) und Bleitetraacetat kein Produkt erhalten werden konnte (Eintrag 1-3), wurde mit Natriumperiodat nur eine Ausbeute von 10 % erzielt. Allerdings war das Rohprodukt wiederum mit größeren Mengen an iodhaltigen Verbindungen verunreinigt.

Tabelle 5.17 Darstellung von H_2 Juglophen unter Verwendung von anderen Oxidationsmitteln. Die Vorgehensweise wurde von *Bukhtoyarova* und *Ektova*.^[146] adaptiert.

Eintrag	Oxidationsmittel	Ausbeute in %
1	H_2O_2	-
2	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-
3	$\text{Pb}(\text{OAc})_4$	-
4	NaIO_4	10

Da alle Aufreinigungsversuche des Liganden erfolglos blieben, wurde das Rohprodukt mit zweiwertigen Metallsalzen umgesetzt. Es wurden jeweils in gleichen Teil H_2 Juglophen und $\text{Co}(\text{OAc})_2$ in trockenem THF für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt (Abbildung 5.64).

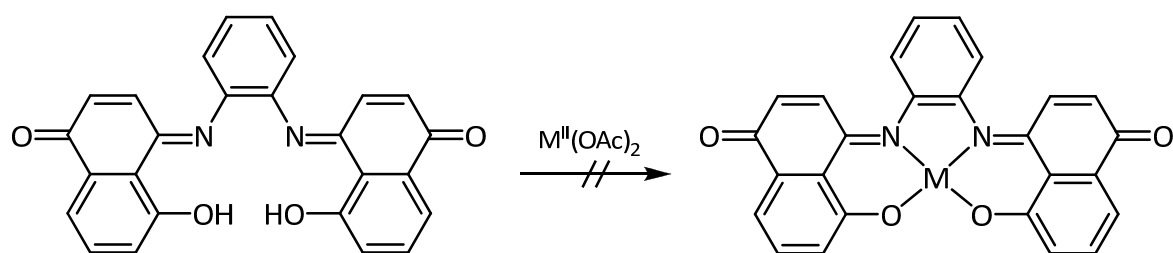


Abbildung 5.64: Umsetzung des H₂Juglophens mit zweiwertigen Metallsalzen (hier: Co(OAc)₂, Zn(OAc)₂).

Nach Abkühlen der Lösung fiel ein braun-schwarzer Feststoff aus. Dieser wurde unter einer Argonatmosphäre über eine Umkehrfritte filtriert. Im zugehörigen Massenspektrum (HRMS-ESI, MeOH) konnte der Molekülionenpeak der Verbindung nicht identifiziert werden. Auch die Elementaranalyse zeigte nicht die gewünschte Zusammensetzung. Der Versuch wurde mit Methanol als Lösungsmittel wiederholt. Zur besseren Löslichkeit des Liganden wurden 2 Äquivalente NaOMe, bezogen auf H₂Juglophen, zugegeben. Die Verbindung konnte per Massenspektrometrie wiederum nicht identifiziert werden.

Anstelle von Co(OAc)₂ × 4 H₂O wurde in einem weiteren Versuch Zn(OAc)₂ × 2 H₂O verwendet, was den Vorteil der Untersuchung mittels diamagnetischer NMR-Spektroskopie bietet. Unter Schutzgas wurden jeweils ein Äquivalent Metallsalz sowie Ligand in trockenem THF gelöst und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Mischung auf RT gebracht wurde, konnte nach Filtration ein rot-brauner Feststoff erhalten werden, der mit Wasser, Methanol und Hexan gewaschen wurde. Bei dem isolierten Feststoff handelte es sich, gemäß NMR-Spektroskopie, um reisolierten Liganden.

Wird bei der Komplexbildungsreaktion mit Zink(II)-Acetat auf Luftausschluss verzichtet, dann kann das in Abbildung 5.65 dargestellte Aquaaddukt per Massenspektrometrie (HRMS-ESI, MeOH) nachgewiesen werden. Hierzu wurden gleiche Teile des Liganden H₂Juglophen und Zn(OAc)₂ × 2 H₂O in einem 1:1-Gemisch aus THF und Wasser bei RT gerührt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wurde die Lösungsmittelmenge reduziert bis ein brauner Feststoff ausfiel. Die Auswertung der Elementaranalyse zeigte aber, dass das Aquaaddukt nicht in Reinform erhalten wurde. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung in herkömmlichen Lösungsmitteln konnte kein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen werden.

Interessanterweise konnte mittels Massenspektrometrie das $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Juglophen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ in der Probe des $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Dpjuglophen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ nicht nachgewiesen werden.

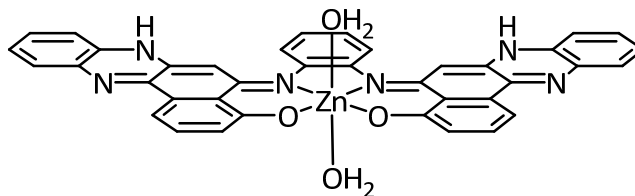


Abbildung 5.65: Strukturvorschlag für $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Dpjuglophen})(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Der Ligand $\text{H}_2\text{Dpjuglophen}$ entsteht nicht beim Herstellungsprozess des $\text{H}_2\text{Juglophens}$ mit HIO_3 in Ethanol, was Darstellungsversuche mit einem Überschuss an 1,2-Phenylendiamin gezeigt haben (Abbildung 5.66). Das Produkt ist $\text{H}_2\text{Juglophen}$.

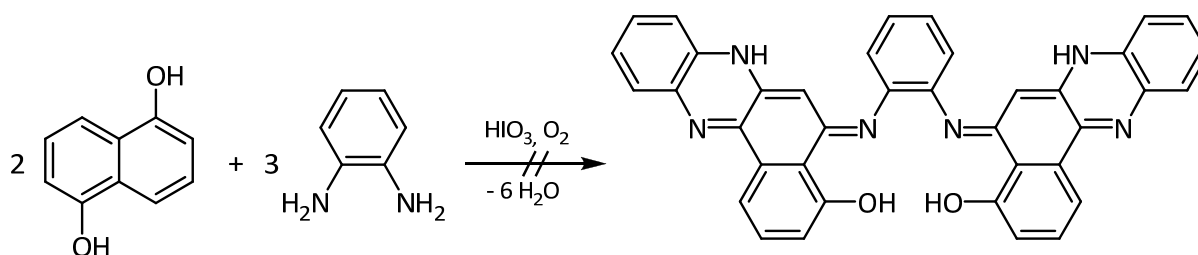


Abbildung 5.66: Versuchte Darstellung von $\text{H}_2\text{Dpjuglophen}$.

Vielmehr muss die Darstellung des $\text{H}_2\text{Dpjuglophens}$ mit den Reaktionsbedingungen der Zink-Komplexsynthese verknüpft zu sein. Aller Wahrscheinlichkeit sind durch Reaktion von THF mit Sauerstoff gebildete Peroxide dafür verantwortlich, dass nach dem erfolgten Angriff von 1,2-Phenylendiamin auf die 2-Position der Ligand reoxidiert wird. Der anschließende Schritt ist eine Kondensationsreaktion, mit der der Ringschluss erfolgt. Es könnte auch die umgekehrte Reihenfolge zur Bildung des $\text{H}_2\text{Dpjuglophens}$ führen. Das für die Reaktion benötigte 1,2-Phenylendiamin kann als Anhaftung im Rohprodukt vorhanden gewesen oder durch Ligandabbau entstanden sein.

Um nochmals zu verifizieren, ob THF als Lösungsmittel für die Bildung von $\text{H}_2\text{Dpjuglophen}$ benötigt wird, wurde Juglophen in Ethanol gelöst und zwei Äquivalente 1,2-Phenylendiamin

hinzugefügt. Nach drei Stunden Rühren bei RT wurde eine Probe entnommen und der Massenspektrometrie unterzogen. Es konnte nur der Molekülionenpeak für das Edukt gefunden werden.

In THF lassen sich auch andere 1,2-Diamine mit H₂Juglophen zur Reaktion bringen. So konnte 1,2-Ethylendiamin sowie *rac*-1,2-Cyclohexyldiamin mit H₂Juglophen zu den entsprechenden Liganden umgesetzt werden. Der Nachweis wurde über die Massenspektrometrie geführt, da auch diese Substanzen in den herkömmlichen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Weitere Experimente zur Darstellung der Komplexe bestanden in der Templatsynthese (Abbildung 5.67). Es wurden zwei alternative Ansätze gewählt. Der erste bestand in der Umsetzung des Juglon mit 1,2-Phenylendiamin in Gegenwart von Co(OAc)₂ × 4 H₂O. Als Lösungsmittel wurden Methanol, Ethanol, DMF, oder DMSO verwendet. Alle Versuche führten zur Bildung eines braunen, unlöslichen Feststoffs. In keinem Fall konnte ein Molekülionenpeak beobachtet werden. Das Arbeiten mit einem Wasserabscheider in Toluol unter den Templatbedingungen war ebenfalls nicht erfolgreich.

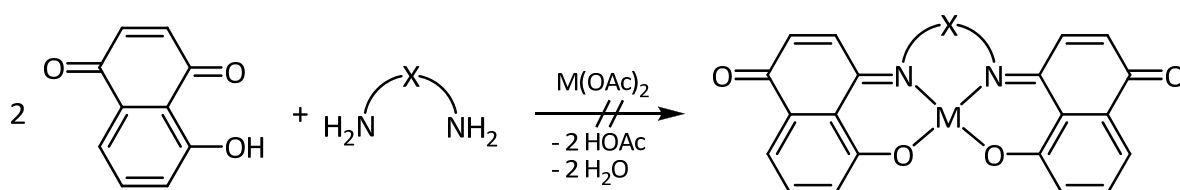


Abbildung 5.67: Versuchte Templatsynthese von [M^{II}(Juglophen)] (X = C₆H₄) bzw. [M^{II}(Juglen)] (X = CH₂-CH₂) mit M = Co, Zn.

Die Versuche wurden mit 1,2-Ethylendiamin als Aminkomponente wiederholt. Auch die Verwendung von Zink als Templat führte nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

Weil alle Komplexierungsexperimente fehlschlagen, wurde versucht, eine Eintopfsynthese mit HIO₃ in Gegenwart von Metallionen durchzuführen, so dass anstelle des Liganden, der entsprechende Metallkomplex erhalten wird (Abbildung 5.68). Dazu wurden 2 Äquivalente 1,5-Dinaphthol zusammen mit einem Äquivalent 1,2-Phenylendiamin in Ethanol gelöst. Bevor die Zugabe einer wässrigen Lösung von HIO₃ erfolgte, wurde entweder ein Äquivalent Co(OAc)₂ × 4 H₂O oder Zn(OAc)₂ × 2 H₂O, bezogen auf 1,2-Phenylendiamin, zugegeben. Da unter oxidativen Bedingungen gearbeitet wurde, sollte im Falle von Cobalt ein Co(III)-Komplex erhalten werden.

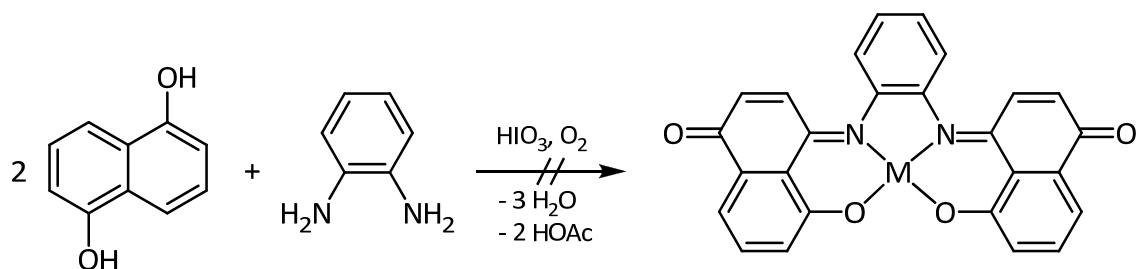


Abbildung 5.68: Versuchte Darstellung von $[M^{II}(\text{Juglophen})]$ mit $M = [\text{H}_2\text{O-Co-I}], [\text{H}_2\text{O-Zn-H}_2\text{O}]$.

Alle Versuche, den Juglophen-Liganden oder dessen Cobalt- bzw. Zink-Komplexe in Reinform darzustellen, schlugen fehl. Die Komplexierungsversuche waren aller Wahrscheinlichkeit nach wegen der im Rohprodukt vorhandenen Verunreinigungen nicht erfolgreich. Es muss daher eine andere Darstellungsmöglichkeit des hochreinen Juglophens gefunden werden.

5.2.1.3 Darstellung von $\text{H}_2\text{Anthraphen}$

1-Hydroxy-9,10-anthrachinon ist ein zu Juglon verwandtes Molekül, dessen Doppelbindung des Michaelsystems in einen aromatischen Ring eingebettet ist (Abbildung 5.69). Somit können keine nukleophilen Substitutionsreaktionen stattfinden, die zu ungewollten Produkten nach Abbildung 5.54 führen.

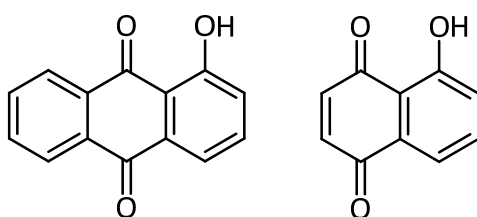


Abbildung 5.69: Vergleich der Valenzstrichformeln von 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon (links) mit Juglon (rechts).

Wegen der erhöhten Nukleophilie des 1,2-Ethylendiamins im Vergleich mit 1,2-Phenylendiamin wurde als erstes die Kondensationsreaktion zwischen dem Anthrachinonderivat und dem aliphatischen Amin erprobt (Abbildung 5.70). Es wurden zwei

Teile 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon in trockenem Ethanol gelöst und vorsichtig ein Äquivalent 1,2-Ethylendiamin zugetropft. Im Anschluss wurde eine katalytische Menge *p*-TsOH zugefügt und für 3 Stunden in der Siedehitze gerührt. Dabei trat ein Farbumschlag nach Rot auf.

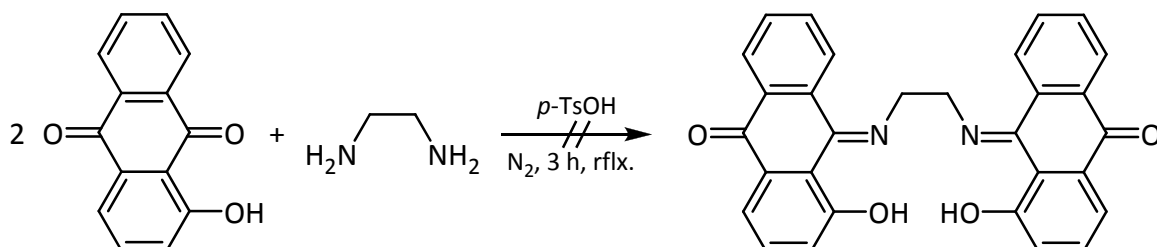


Abbildung 5.70: Versuchte Darstellung von H₂Anthren mittels Schiff-Basenkondensation.

Durch Einengen der Lösung konnte ein orangefarbener Feststoff erhalten werden, der sich nach Auswertung des zugehörigen ¹H-NMR-Spektrums (300 MHz, *d*₆-DMSO) als 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon herausstellte. Die Mutterlauge wurde zudem massenspektrometrisch untersucht (ESI-MS, MeOH), aber kein Molekülionenpeak des H₂Anthraphens gefunden.

Budziarek^[149] untersuchte die Reaktion von 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon mit Isopropylamin. Ein Reaktionsprodukt dieser Umsetzung war das in Abbildung 5.71 gezeigte *O,N*-Acetal.

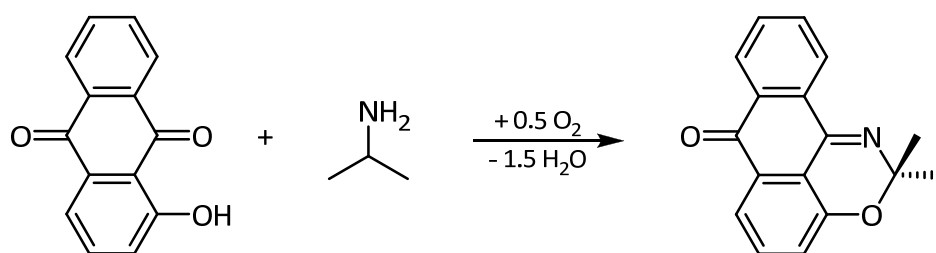


Abbildung 5.71: Umsetzung von 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon mit Isopropylamin nach Budziarek.^[149]

Es liegt daher nahe, dass auch bei der Kondensationsreaktion mit 1,2-Ethylendiamin *O,N*-Acetale gebildet werden könnten. Zudem kann nach Budziarek^[149] die *para*-Position der OH-Gruppe von Stickstoff-Nukleophilen substituiert werden.

In einer Testreaktion wurde das 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon mit *n*-Butylamin umgesetzt. Per Massenspektrometrie konnten beide Verbindungen aus Abbildung 5.72 nachgewiesen werden.

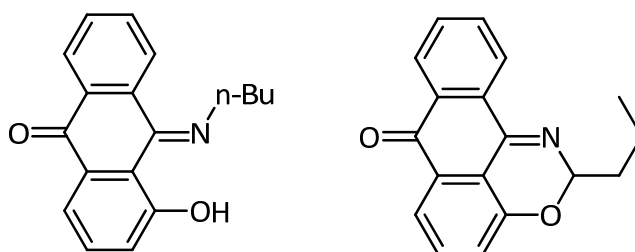


Abbildung 5.72: Produkte der Umsetzung von 1-Hydroxy-9,10-Anthrachinon mit *n*-Butylamin.

Die Verbindung 1-Hydroxy-9-imino-(*n*-butan)-10-anthron ist der Beweis dafür, dass es theoretisch möglich ist, das Anthraphen durch doppelte Kondensation mit einem Diamin aufzubauen. Die *O,N*-Acetalbildung kann durch Verwendung von 1,2-Phenylendiamin vermieden werden. Allerdings blieb die entsprechende Umsetzung mit 1,2-Phenylendiamin erfolglos (vgl. Abbildung 5.70).

Die Ergebnisse von *Budziarek* in Kombination mit den Resultaten der eigenen Umsetzungen sprechen gegen eine Synthese des Liganden durch Schiff-Basenkondensation. Alternativ hierzu sollte der Ligand bzw. dessen Komplexe mittels Templatsynthese aufgebaut werden.

Unter Schutzgas wurden das 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon und 1,2-Ethylendiamin in Methanol gelöst und festes Cobaltacetat zugegeben. Die Suspension wurde fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt, ehe eine Probe gezogen wurde, die mittels ESI-MS (MeOH) analysiert wurde. Es konnten weder Kondensationsprodukte der Ligandbausteine noch der gewünschte Komplex nachgewiesen werden.

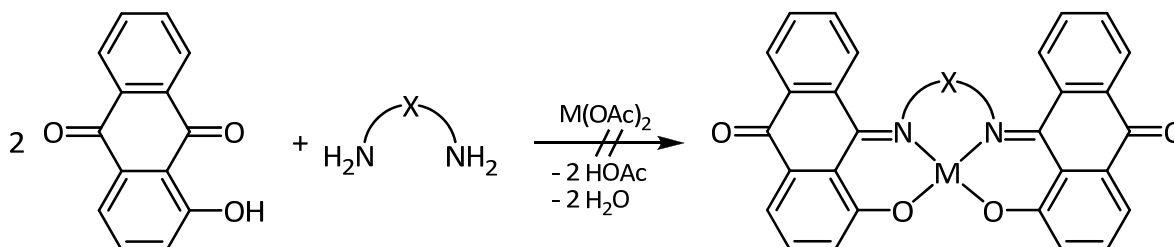


Abbildung 5.73: Versuchte Darstellung von $[M^{II}(\text{Anthraphen})]$ ($X = \text{C}_6\text{H}_4$) bzw. $[M^{II}(\text{Anthren})]$ ($X = \text{CH}_2\text{-CH}_2$) mit $M = \text{Co}, \text{Zn}$.

Die Wiederholung der Versuche mit 1,2-Phenylendiamin als Diaminkomponente oder Zink als Templatbildner blieben ebenfalls erfolglos. Aufgrund der Erfahrungen aus der versuchten Templatsynthese von $[M^{II}(\text{Juglophen})]$ wurde auf den Einsatz hochsiedender Lösungsmittel wie DMF oder DMSO bzw. Arbeiten mit einem Wasserabscheider verzichtet.

Ein anderer Zugang zu den gewünschten Komplexen bestand in dem Ansatz, zuerst Zwischenprodukte nach Abbildung 5.74 zu isolieren und diese gezielt mit Diaminen umzusetzen.

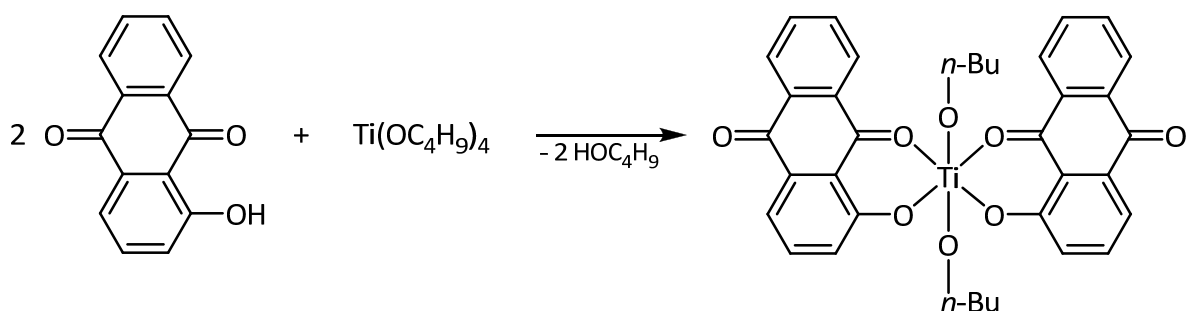


Abbildung 5.74: Umsetzung von 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon mit $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$.

In trockenem Dichlormethan wurde unter einer Schutzgasatmosphäre das Titantetrabutylat vorgelegt und eine Dichlormethanolösung des 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon zugetropft. Die Lösung verfärbte sich rot und wurde über Nacht bei RT gerührt. Durch Einengen des Lösungsmittels konnte ein roter Feststoff erhalten werden, der nach Filtration mit Hexan gewaschen wurde. Die Reinheit wurde mittels NMR-Spektroskopie ermittelt.

In einem NMR-Versuch wurde der Titankomplex aus Abbildung 5.74 mit *n*-Butylamin in trockenem CDCl_3 umgesetzt. Nach zwölf Stunden Rühren bei RT wurde ein ^1H - (300 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz) aufgenommen. Die nähere Betrachtung der Spektren ergab, dass neben dem Edukt wohl auch ein an Titan gebundener Iminoligand vorliegt, was aus dem Auftreten eines neuen Peaks im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 163.4$ ppm geschlossen werden kann. Da nach zwölf Stunden Reaktionszeit der größte Teil des Eduktes noch nicht umgesetzt worden war, wurde die Lösung vier Stunden bei 60 °C gerührt. Die Auswertung der nach dem Erhitzen aufgenommenen NMR-Spektren ergab, dass sich die Iminospezies in das entsprechende *O,N*-Acetal umgewandelt haben muss. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird nicht

mehr die Resonanz für das Iminokohlenstoffatom beobachtet. Stattdessen ist ein neues Signal bei $\delta = 90.4$ ppm zu sehen. Die zugehörige Protonenresonanz (Triplett) findet man bei $\delta = 5.98$ ppm. Das Oxazolin liegt mit dem Edukt in einem Verhältnis von 1.5:1 vor.

Wegen des komplexierten Verhaltens der Reaktionspartner wurde schließlich auf die Umsetzung mit Diaminen verzichtet. Zudem zeigen die Ergebnisse von Kobayashi,^[150] dass durch Komplexierung des 1-Hydroxy-9,10-anthrachinons mit TiCl_4 beide Carbonylgruppen mit Anilin reagieren. Eigene Versuche, in denen zuerst das Titantetrabutylat mit Juglon oder β -Juglon zur Reaktion gebracht und im Anschluss mit 1,2-Ethylen- oder 1,2-Phenylendiamin versetzt wurde, ergaben rot-braune Feststoffe. Diese sind in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich, was auf Oligomer- oder sogar Polymerbildung schließen lässt.

Gorelik et al.^[151] entwickelten ein Protokoll zur Darstellung von 1-Hydroxy-9-imino-10-anthronen. Im ersten Schritt der Reaktion wird das 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon mit PCl_5 für 45 Minuten in trockenem Benzol erhitzt. Anschließend wird die Lösung mit Aktivkohle behandelt. Nach erfolgter Filtration wird das Lösungsmittel eingeeengt, wobei ein blasser gelblich-grüner Feststoff in 63 %iger Ausbeute (Lit.: 67 %)^[151] erhalten wird. Der Rückstand konnte durch Waschen mit Hexan aufgereinigt werden (Abbildung 5.75).

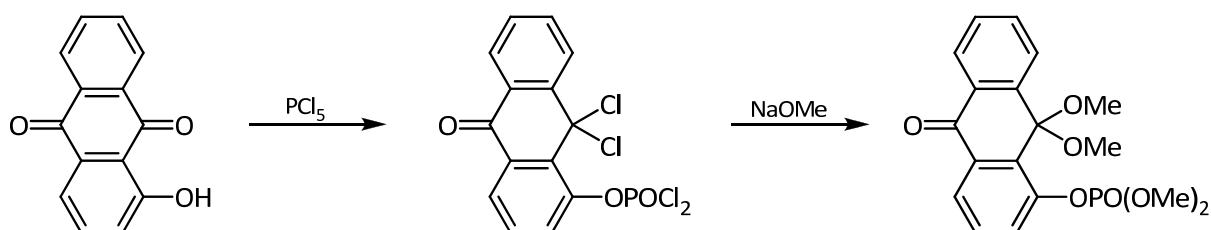


Abbildung 5.75: Darstellung von 1-Dimethoxyphosphoryloxy-9,9-dimethoxy-10-anthron über die Zwischenstufe 1-Dichlorophosphoryloxy-9,9-dichloro-10-anthron.^[151]

Das geminale Dichlorid lässt sich an der charakteristischen C-Resonanz des C9-Atoms im ^{13}C -NMR-Spektrum bei $\delta = 75.7$ ppm identifizieren. Im ^{31}P -Spektrum (121 MHz, CDCl_3) erfolgt die Resonanz der Dichlorophosphoryloxygruppe bei $\delta = 1.0$ ppm.

Laut Gorelik^[151] lässt sich bereits diese Verbindung mit Aminen zu den entsprechenden Iminen umsetzen. Allerdings werden auch die an das Phosphoratom gebundenen

Chloratome durch das Amin substituiert. Daher wird in einem weiteren Schritt das 1-Dichlorophosphoryloxy-9,9-dichloro-10-anthron mit einer methanolischen Natriummethoxidlösung umgesetzt. Das so erzeugte Acetal (an C9) reagiert ebenfalls mit Aminen (Abbildung 5.76), jedoch kann in diesem Fall auf den Zusatz von einer Hilfsbase Zwecks Bildung von Hydrochloriden verzichtet werden. Zudem sollte die Reaktivität der Phosphorsäureestergruppierung gegenüber Aminen recht gering sein.

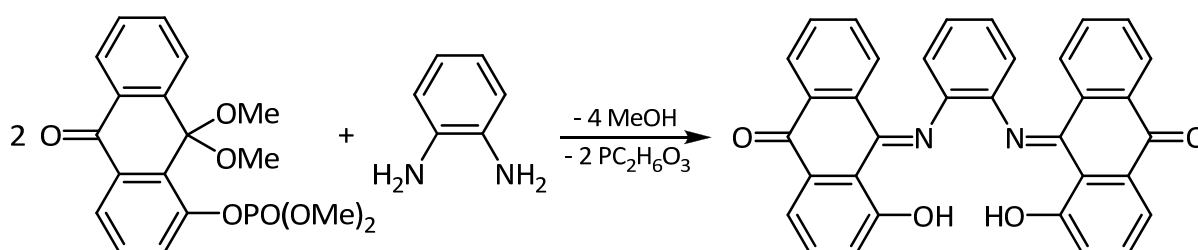
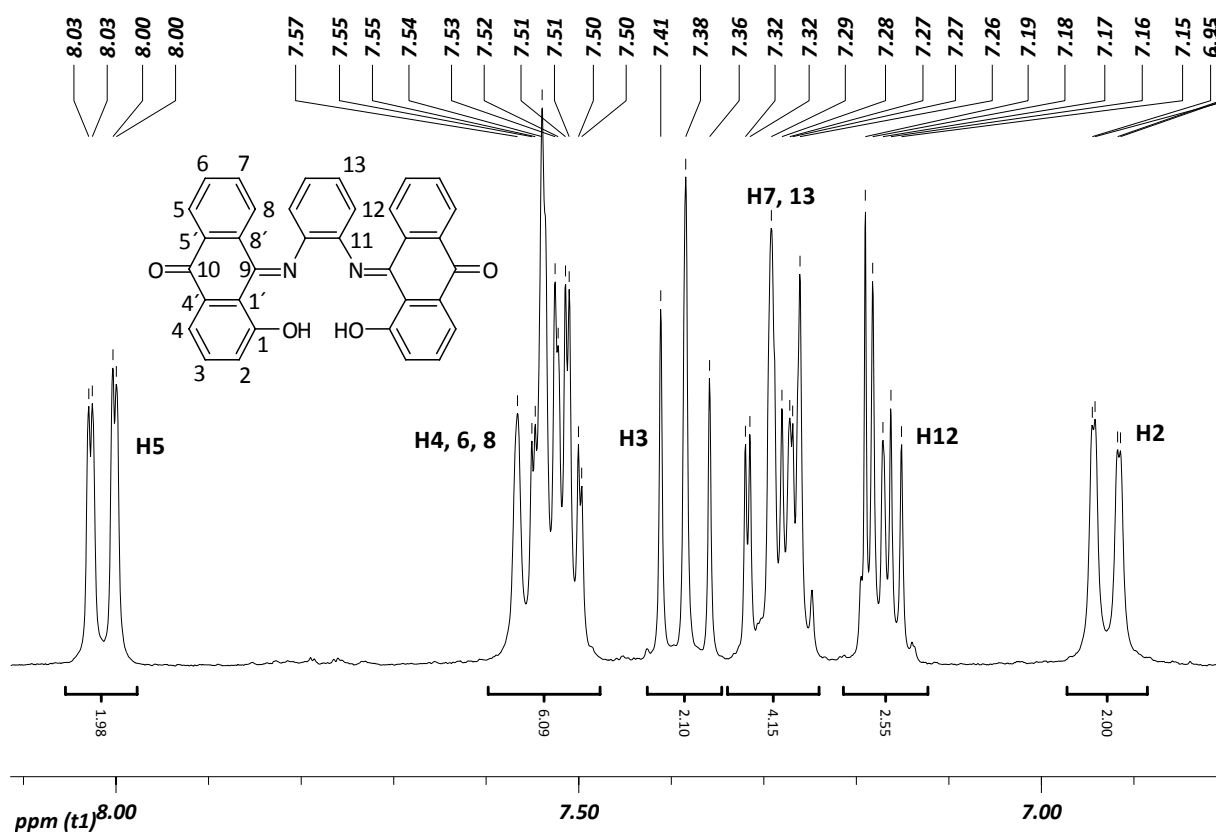


Abbildung 5.76: Darstellung von H₂Anthraphen.

Es wurden zwei Teile des Acetals in trockenem Ethanol vorgelegt und ein Äquivalent des 1,2-Phenylendiamin als Feststoff zugegeben. Die Lösung wurde 3 h in der Siedehitze gerührt, wobei sich zuerst ein dunkelvioletter Niederschlag bildete (Monokondensat). Nach einiger Zeit löste sich dieser wieder auf und es schied sich ein roter Feststoff ab, der abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl₃) der Verbindung ist in Abbildung 5.77 gezeigt. Die Resonanz der phenolischen OH-Protonen ($\delta = 13.32$ ppm) ist nicht mit abgebildet. Das Doppeldublett mit einer chemischen Verschiebung von 8.02 ppm kann den Protonen H5 zugeordnet werden.

Abbildung 5.77: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $\text{H}_2\text{Anthraphen}$.

Im Gegensatz zu dem 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon ist die Resonanz des Protons H8 hochfeldverschoben, da sie dem Ringstrom der Phenylendiamineinheit ausgesetzt ist. In dem ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) fällt dieses Signal mit dem für H5 zusammen. Zu den Signalen der phenolischen gehören das Doppeldublett bei 6.93 ppm (H2), welches mit dem Triplet bei 7.39 ppm (H3) koppelt. Die Resonanz des Protons H4 fällt mit H6 und H8 zu einem Multiplett bei 7.50-7.57 zusammen. Die Protonensignale des 1,2-Phenylendimainrückgrates werden bei 7.15-7.19 ppm und 7.26-7.32 ppm beobachtet. Im zugehörigen ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3) erfolgt die Resonanz der Carbonylgruppe (C10) bei 181.5 ppm. Dies ist ein typischer Wert, da im freien 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon die Resonanz bei 181.8 ppm (75 MHz, CDCl_3) sowie 184.6 ppm für das $\text{H}_2\text{Juglophen}$ festgestellt werden kann. Die Signale des Iminokohlenstoffatoms (161.8 ppm) und des $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OH}$ (160.8 ppm) des $\text{H}_2\text{Anthrachinons}$ liegen eng beieinander. Das IR-Spektrum weist eine breite Bande bei 3250 cm^{-1} auf, die indikativ für eine Wasserstoffbrückenbindung ist.

Des Weiteren werden bei 1667 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} die Valenzschwingungen für die C=O bzw. C=N-Gruppierung beobachtet.

Aus einer gesättigten Chloroformlösung konnten durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels Einkristalle gewonnen werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das H₂Anthraphen kristallisiert in Form roter Prismen in der monoklinen Raumgruppe C 2/c mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Molekül weist eine vierzählige Drehspiegelachse S_4 auf.

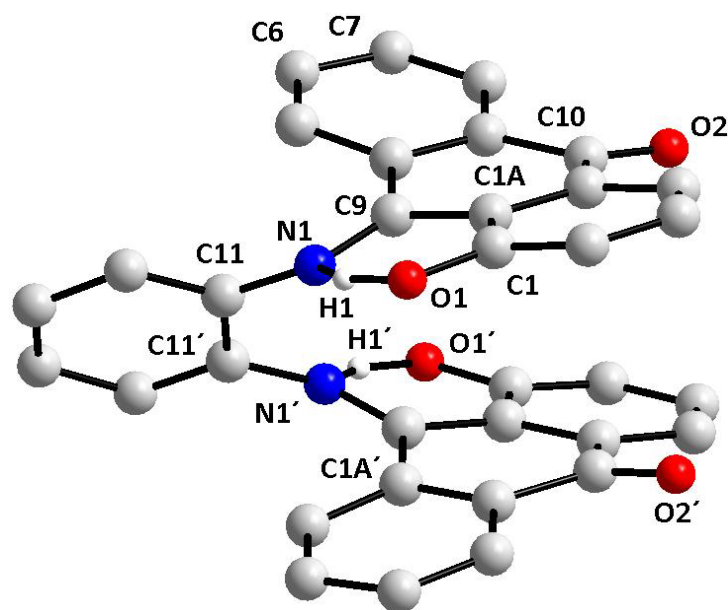


Abbildung 5.78: Molekülstruktur von H₂Anthraphen. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Hiervon ausgenommen sind die phenolischen Protonen.

Die zwei Anthrachinoneinheiten des Liganden sind fast coplanar zueinander ausgerichtet, wobei die aromatischen Teilstrukturen nicht übereinander zur Deckung kommen. Daher können intramolekulare π -Stackingeffekte mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Die Ringe der Anthrachinoneinheiten sind nicht in einer Ebene angeordnet. Legt man eine Ebene durch den Phenolring ($E_1 = \text{O1, C1, C1A}$), dann beträgt der Abstand zu den Kohlenstoffatomen C6 1.124 \AA bzw. C7 1.003 \AA . Der mittlere Abstand zwischen den Anthrachinonuntereinheiten beträgt ungefähr 3 \AA . Als Folge von der Ausrichtung liegt das 1,2-Phenylendiaminrückgrat nicht in einer Ebene mit zumindest einer Anthrachinoneinheit, wie das bei der Schiff-Basenverbindung H₂Salophen beobachtet wird.^[33] Dies wird durch den Torsionswinkel C9-N1-C11-C11' von $58.8(1)^\circ$ bestätigt. Die beobachteten Bindungslängen

(Tabelle 5.18) liegen im typischen Bereich für N_2O_2 -Schiff-Basenliganden (vgl. Abbildung 5.10). Des Weiteren sprechen die gemessenen Bindungslängen im Festkörper eindeutig für das Vorliegen des Enolautomers. Das Proton H1 wurde in der Struktur gefunden und nicht nachträglich berechnet.

Tabelle 5.18: Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in ° für H_2 Anthraphen.

Bindung	[Å]	Winkel	[°]
H1-N1	1.509(2)	C1-O1-H1	104.3(8)
H1-O1	1.129(1)	C1-C1A-C9	121.3(7)
O1-C1	1.352(1)	C1A-C9-N1	116.4(8)
C1-C1A	1.413(1)	N1-C11-C11'-N1'	10.4(1)
C1A-C9	1.472(1)	C1-C1A-C9-N1	13.5(1)
C9-N1	1.296(1)		
O2-C10	1.231(1)		

In Testansätzen wurden Co(II)-, Ni(II)- und Cu(II)-Komplexe mit dem Liganden synthetisiert. Im Falle des Cobalts und Cupfers wurde das H_2 Anthraphen in THF suspendiert, eine wässrige M(II)-Acetatlösung hinzugegeben und drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die gebildeten Feststoffe wurden abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Die Darstellung des Nickelkomplexes erfolgte in gleicher Weise, allerdings wurde anstelle von THF Methanol als Lösungsmittel verwendet.

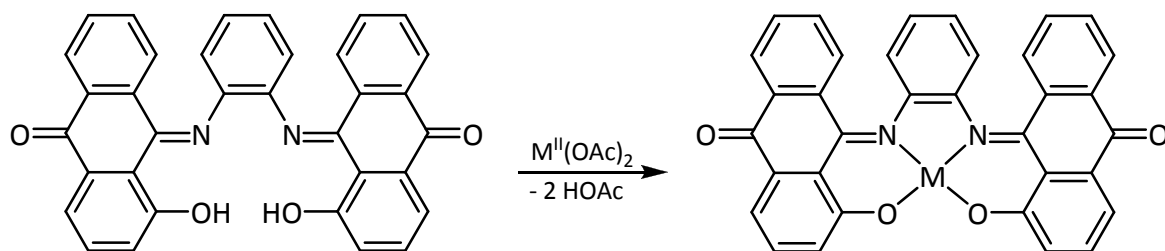


Abbildung 5.79: Darstellung von $[M^{II}(\text{Anthraphen})]$ mit $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$.

Der Cobaltkomplex wird als braunes Pulver erhalten, dessen Löslichkeit mit der von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ vergleichbar ist. Somit ist er in polaren und/oder koordinationsfähigen Solventien (DMF, DMSO, py) gut löslich. Im Massenspektrum (HRMS-APCI, MeOH) wurde der Molekülionenpeak des protonierten Komplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Anthraphen})]\text{H}^+$ gefunden. Die Elementaranalyse zeigt, dass in dem Feststoff noch größere Mengen Wasser vorhanden sind, was durch die Bande bei 3411.5 cm^{-1} im IR-Spektrum bestätigt wird. Im Vergleich zu dem IR-Spektrum des freien Liganden sind die Schwingungsbanden der Carbonyl- bzw. der Iminogruppe im komplexierten Zustand nicht merklich beeinflusst.

Der Nickelkomplex des Anthraphenliganden fiel aus Methanol in Form schwarzer, violetter Mikrokristalle an. Das $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Anthraphen})]$ ist in Chloroform sowie in DMSO mäßig löslich. Dagegen ist es in Pyridin oder THF schlecht löslich. Das ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) der Verbindung ist in Abbildung 5.80 gezeigt.

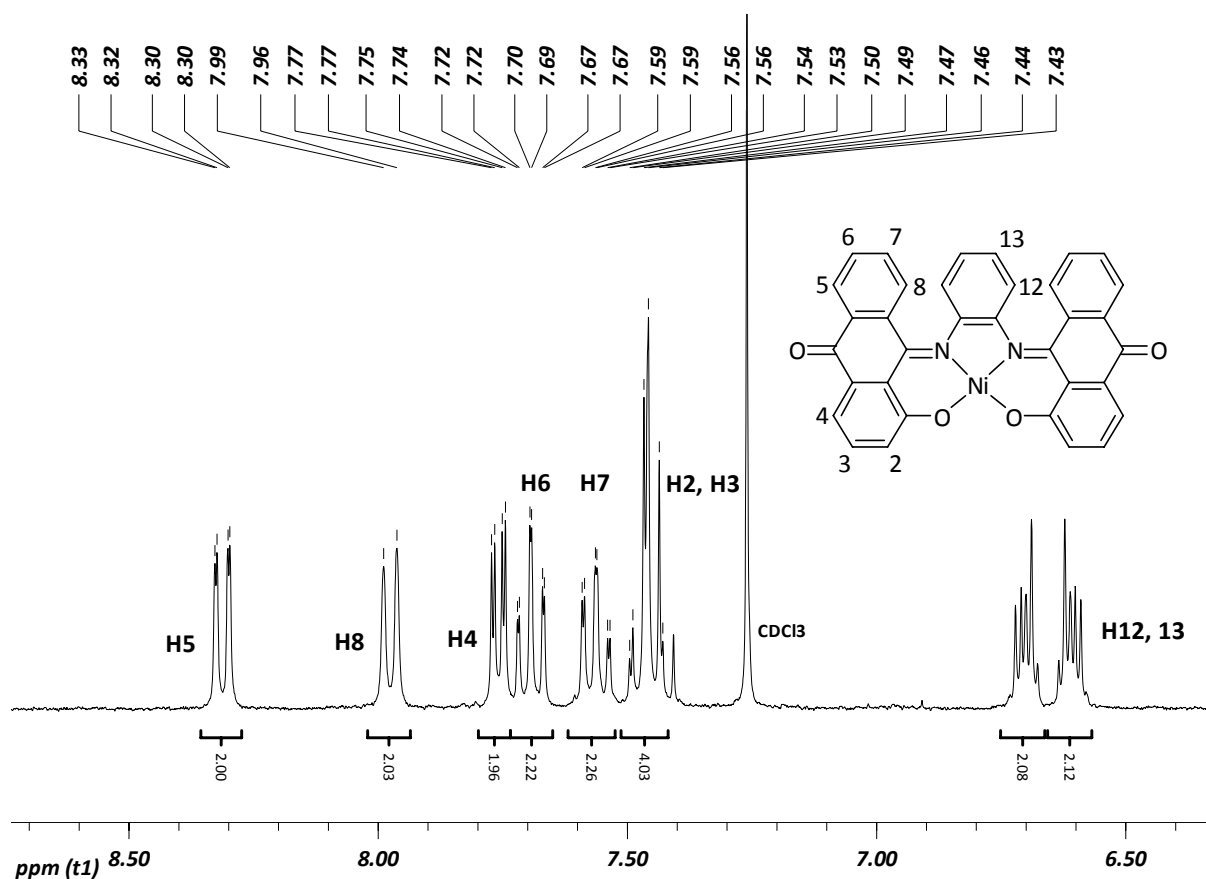


Abbildung 5.80: ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Anthraphen})]$.

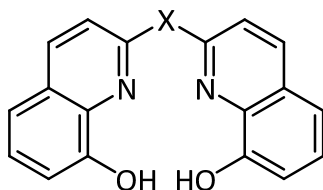
Die Protonen H5-H8 spalten in zwei Doppeldoublets bzw. Doublets von jeweils einem Triplett mit einer Intensität von eins auf. Sie sind im Vergleich zu dem Spektrum des freien Liganden (Abbildung 5.77) tieffeldverschoben. Dasselbe gilt für die Protonen der phenolischen Einheit. Hier werden zwei Doppeldoublets und ein Triplett beobachtet. Die Signale von H2 und H3 überlagern sich. Dagegen erfahren die Protonen des Diaminspacers eine drastische Hochfeldverschiebung durch Koordination des Nickelions.

Mittels HRMS-APCI (MeOH) konnte der protonierte Molekülionenpeak nachgewiesen werden. Die Analyse des IR-Spektrums zeigt, dass durch die Koordination die Schwingungsbanden der Carbonyl- bzw. Iminogruppe von 1667 und 1590 cm^{-1} im freien Liganden hin zu 1663 und 1582 cm^{-1} im Komplex verschoben worden sind. Die Elementaranalyse bestätigte, dass die Verbindung in Reinform erhalten wurde.

Das $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Anthraphen})]$ konnte aus Methanol in Form von schwarzen Mikrokristallen gewonnen werden. Die Löslichkeit der Verbindung ist wie im Falle von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Anthraphen})]$ in Chloroform recht hoch. Im zugehörigen Massenspektrum (HRMS-APCI, MeOH) konnte das protonierte Molekülion nachgewiesen werden. Die IR-Spektrum zeigt wiederum die Verschiebung der Schwingungsbanden der Carbonyl- und Iminogruppe zu niedrigeren Wellenzahlen (Carbonyl: 1664 cm^{-1} ; Imin: 1582 cm^{-1}). Die Elementaranalyse zeigt, dass die Verbindung hochrein erhalten wurde.

5.2.2 Synthese der verbrückten Bis-(8-hydroxychinolin)-Liganden

Die im Folgenden diskutierten Liganden bzw. deren Komplexe haben das in Abbildung 5.81 gezeigte Leitmotiv gemein. Die Liganden unterscheiden sich nur in der Art, wie die zwei 8-Hydroxychinolineinheiten verknüpft sind.



mit X = CH₂ Mbhq, N-C₄H₉ Babhq, N-CH₃ Mabhq,
NH Abhq, S Tbhq, CO Cbhq, Nbhq C(*n*-Bu)₂

Abbildung 5.81: Leitmotiv der diskutierten Bis-(8-hydroxychinolin)-Liganden.

5.2.2.1 Synthese der Kohlenstoff-verbrückten Liganden Mbhq und Cbhq

Zur Darstellung des methylenverbrückten Liganden H₂Mbhq wurde die Methode von *Yamamoto et al.*^[152] angewendet. Dazu wird unter Schutzgas ein Äquivalent 1-Oxy-8-hydroxychinolin in Essigsäureanhydrid suspendiert und ein Überschuss von Malonsäuredimethylester (1.5 Teile) zugetropft. Die Suspension wird sieben Tage bei RT gerührt. Nach erfolgter Aufarbeitung kann die acetylierte Zwischenstufe in 29 %iger Ausbeute (Lit.: 36 %)^[152] erhalten werden (Abbildung 5.82). Die Vorstufe 1-Oxy-8-hydroxychinolin wird aus der Reaktion von 8-Hydroxychinolin mit Peressigsäure in Dichlormethan erhalten.^[153]

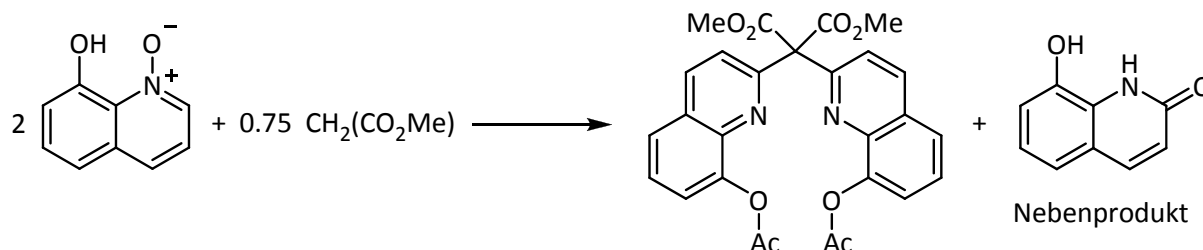


Abbildung 5.82: Darstellung von Dimethyl-2,2-bis(8-acetoxychinolin)-malonat nach Yamamoto.^[152]

In seltenen Fällen kann nach den sieben Tagen Reaktionsdauer kein Produkt erhalten werden. Dies wird von Yamamoto *et al.*^[152] mit Temperaturschwankungen erklärt, falls der Reaktionskolben nicht in einem entsprechend temperierten Bad auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Höhere Temperaturen begünstigen die Bildung des Nebenproduktes 8-Hydroxychinolon.

Die in Abbildung 5.82 gezeigte Zwischenstufe wird im nächsten Schritt für drei Stunden in 20 %iger Salzsäure erhitzt. Falls größere Mengen (> 3.0 g) des Liganden eingesetzt werden, empfiehlt es sich, die Reaktionszeiten entsprechend zu verlängern. Der Ligand setzt sich als gelber Feststoff beim Abkühlen der Lösung ab und wird als HCl- bzw. H₂O-Addukt erhalten (49 %, Lit: 95 %)^[152]. Die solvatfreie Verbindung ist pinkfarben.

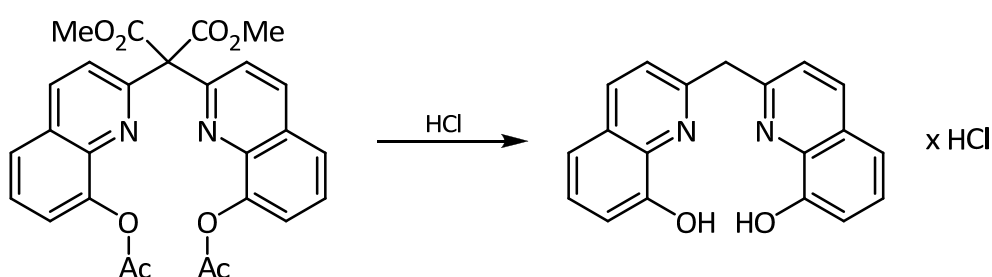


Abbildung 5.83: Darstellung von H₂Mbhq nach Yamamoto.^[152]

Der Mbhq-Ligand ist Ausgangspunkt für die Darstellung von H₂Cbhq,^[154] H₂Pbhq (Abbildung 5.87)^[152, 154] und den literaturunbekannten Chelatliganden H₂Nbhq. Wegen der Oxidationsempfindlichkeit des Mbhq-Liganden eignen sich dessen Komplexe nicht besonders gut für den Einsatz in Oxidationskatalysen wie der oxidativen Carbonylierung von Anilin.

Effektiven Schutz vor Oxidation des Liganden können neben der in Abbildung 5.84 gezeigten Variante auch der Austausch der benzylichen Protonen gegen aliphatische Reste bieten.

Für die Synthese des carbonylverbrückten Derivates wird der Mbhq-Ligand in THF gelöst, die organische Phase mit einer gesättigten NaHCO_3 -Lösung unterschichtet und 72 Stunden unter Sauerstoffzutritt bei RT gerührt. Im Anschluss wird die organische Phase separiert, das Lösungsmittel mit Na_2SO_4 getrocknet und nach Filtration im Vakuum entfernt. Es konnte ein roter Feststoff in einer Ausbeute von 85 % (Lit.: 81 %)^[154] erhalten werden.

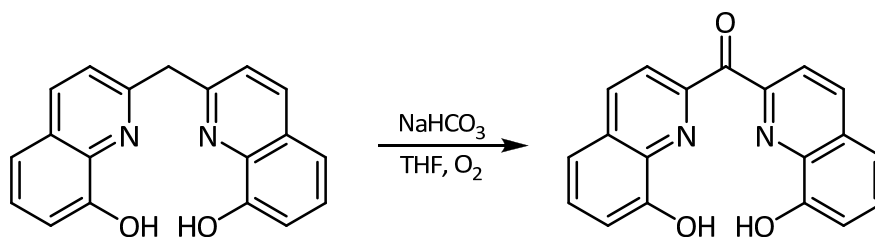


Abbildung 5.84: Darstellung von H_2Cbhq nach *Deraeve*.^[154]

In Testansätzen wurde der carbonylverbrückte Ligand mit Anilin bzw. 2-Phenylglycin-*tert*-butylester umgesetzt. Die Proben wurden mittels Massenspektrometrie (HRMS-ESI, MeOH) untersucht und es wurden die Molekülionenpeaks der entsprechenden Schiff-Basenverbindungen ermittelt.

Diese Protonen sind wegen der Nachbarschaft zu zwei Arylsystemen recht azide und können mit Natriumhydroxid deprotoniert werden. In der Folgereaktion wird das generierte Anion mit einem Alkylhalogenid umzusetzen (Abbildung 5.85).^[152] Da unter diesen Reaktionsbedingungen auch die Methylierung der funktionellen Gruppen im Mhhq-Liganden stattfindet, werden diese durch Koordination von Nickel geschützt. Dazu werden unter Schutzgas Mbhq-Ligand und $\text{Ni(II)acetat} \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ suspendiert und vier Stunden bei 60 °C gerührt. Nach erfolgter Aufarbeitung kann der Komplex in einer Ausbeute von 88 % (Lit.: 67 %)^[152] erhalten werden.

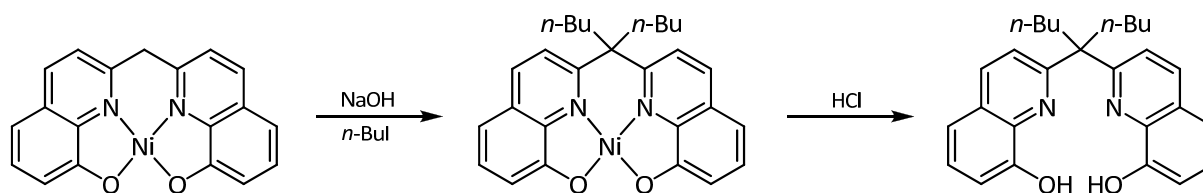


Abbildung 5.85: Darstellung von H_2Nbhq in Anlehnung an Yamamoto.^[152]

Obwohl das in dem Nickelkomplex koordinierte Metall per se oxidationsunempfindlich ist, sollte bei der Darstellung des Komplexes auf den Ausschluss von Sauerstoff geachtet werden. Dies wird durch die Röntgenstrukturanalyse von geeigneten Einkristallen unterstützt, die durch Abdampfen einer Chloroformlösung von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$, die einige Tropfen Pyridin enthielt, gewonnen werden konnten. Anstelle der erwarteten Struktur (Abbildung 5.85, links) wurde das in Abbildung 5.86 dargestellte Produkt einer oxidativen C-C-Kupplung der beiden Brückenkopfkohlenstoffatome als Struktur ermittelt.

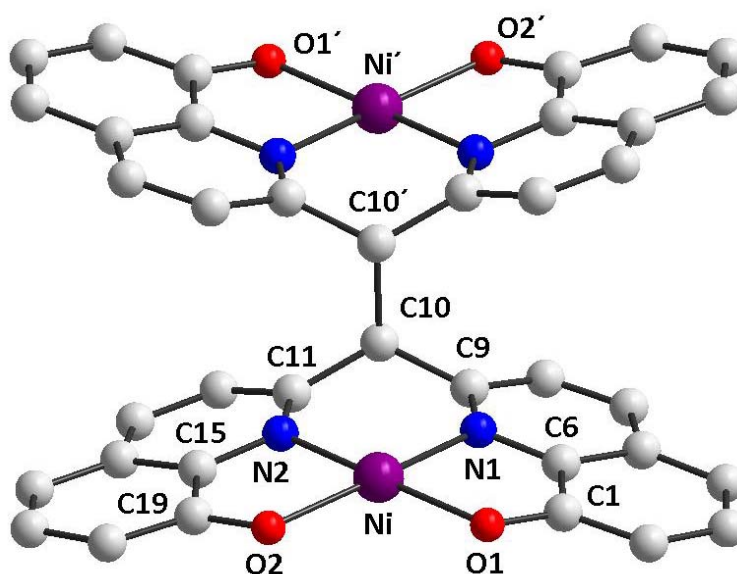


Abbildung 5.86: Molekülstruktur des Dimers $[\text{Ni}_2(\text{Mbhq}')(\text{py})_4]$, welches durch Deprotonierung des Liganden mit anschließender Oxidation und Rekombination zweier Ligandradikale entstanden ist. Die Wasserstoffatome, die zwei pro Nickelatom koordinierten Pyridinmoleküle sowie die drei unkoordinierten Moleküle CDCl_3 und ein unkoordiniertes Pyridinmolekül wurden nicht dargestellt.

Die Verbindung kristallisiert als rote Prismen in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit zwei Molekülen pro Formeleinheit und ist zentrosymmetrisch. Es werden noch zusätzlich drei Moleküle CDCl_3

sowie ein Molekül Pyridin als Kristallsolvens in die Struktur eingebaut. Das Nickelatom wird von dem N_2O_2 -Liganden äquatorial und durch zwei Pyridinmoleküle axial umgeben (in Abbildung 5.86 nicht dargestellt). Es ragt um 0.082 \AA aus der äquatorialen Ebene O1-O2-N1-N2 heraus. Der Mbhq-Ligand ist Regenschirm-artig verzerrt, was an den Torsionswinkeln $\text{O1-C1-C6-N2} = 1.7(5)^\circ$ und $\text{O2-C19-C15-N2} = 4.6(5)^\circ$ zu ersehen ist. Die Torsionswinkel sind in der von *Deraeve et al.*^[154] veröffentlichten Struktur Bis-(8-phenoxychinolon)-2,2'-(propan-2,2'-diyl)-nickel(II) mit $2.5(5)^\circ$ und $0.2(5)^\circ$ wesentlich geringer ausgeprägt, in der der N_2O_2 -Ligand fast vollständig planar ist.

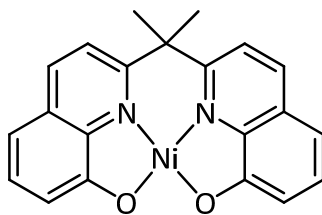


Abbildung 5.87: Molekülstruktur von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pbhq})]$.^[154]

Im Gegensatz zu der literaturbekannten Struktur $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pbhq})]$ erscheinen alle Bindungen zwischen den Haftatomen des Mbhq-Liganden und Nickel um knapp 0.2 \AA länger. Das Nickelatom wird aufgrund der zusätzlichen Pyridinligation schwächer von dem N_2O_2 -Chelat gebunden, da für Rückbindungsanteile weniger Elektronendichte zur Verfügung steht und insbesondere, weil die Koordinationszahl höher ist.

Tabelle 5.19: Ausgewählte Bindungslängen in \AA für $[\text{Ni}_2(\text{Mbhq})(\text{py})_4]$ und deren Literaturvergleich mit $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pbhq})]$ ^[154] (vgl. Abbildung 5.86 bzw. Abbildung 5.88).

Bindung	$[\text{\AA}]$	Bindung ^[154]	$[\text{\AA}]$
Ni-O1	2.030(3)	Ni-O1	1.860(3)
Ni-O2	2.043(3)	Ni-O2	1.854(3)
Ni-N1	2.054(3)	Ni-N1	1.859(3)
Ni-N2	2.038(3)	Ni-N2	1.840(3)
Ni-N3	2.140(3)		-
Ni-N4	2.208(3)		-
C10-C10'	1.592(7)		-

Beim Vergleich der Bindungswinkel fällt auf, dass die Winkel der bekannten Struktur näher an den idealisierten Werten von 90 bzw. 180 ° liegen. Das kann auf die fehlende Pyridinligation zurückgeführt werden.

Tabelle 5.20: Ausgewählte Bindungswinkel in ° für $[\text{Ni}_2(\text{Mbhq})(\text{py})_4]$ und deren Literaturabgleich mit $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pbhq})]^{[154]}$ (vgl. Abbildung 5.86 bzw. Abbildung 5.88).

Bindungswinkel	[°]	Bindungswinkel ^[154]	[°]
O1-Ni-O2	103.7(1)	O1-Ni-O2	88.9(2)
N1-Ni-O1	82.7(1)	N1-Ni-O1	88.0(2)
N1-Ni-N2	90.4(1)	N1-Ni-N2	94.3(2)
N2-Ni-O2	82.8(1)	N2-Ni-O2	88.7(2)
N1-Ni-O2	172.0(1)	N1-Ni-O2	177.3(2)
N2-Ni-O1	171.7(1)	N2-Ni-O1	177.0(2)
N3-Ni-N4	173.9(1)	N3-Ni-N4	-
C9-C10-C11	117.8(3)	C9-C10-C11	-

Die Atome N3-Ni1-N4 schließen einen Winkel von 173.9(1) Å, so dass die Pyridinliganden nicht exakt senkrecht auf der äquatorialen Ebene des Mbhq-Komplexes stehen. Zudem sind die Axialliganden entlang der z-Achse um 90 ° zueinander verdreht, was der Torsionswinkel C29-N4-N3-C24 mit 79.5(a)° gut zum Ausdruck bringt (Abbildung 5.88). Besonders ungewöhnlich an der berichteten Struktur ist die zusätzlich beobachtete Pyridinligation, so dass sich das Metall in einer oktaedrischen Umgebung befindet. Dieses Verhalten wird bei den entsprechenden Nickel-Salenkomplexen nicht gefunden.

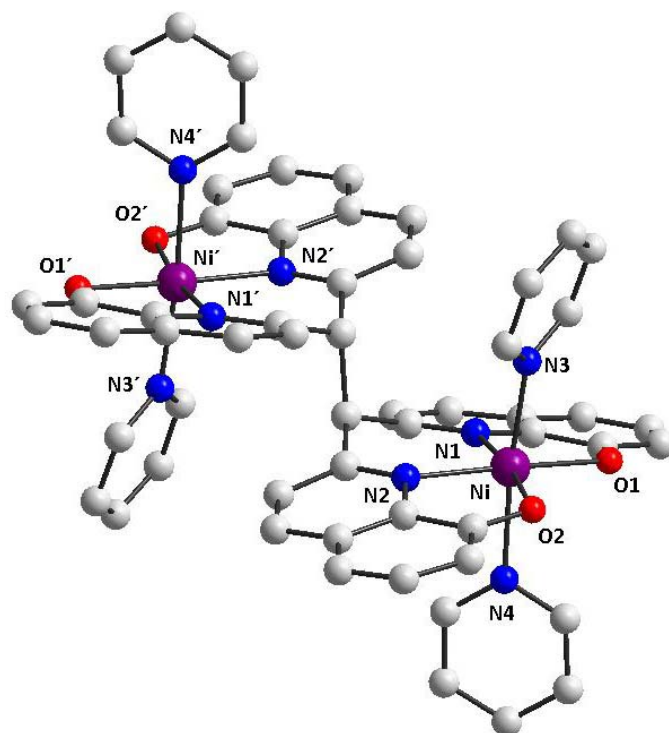


Abbildung 5.88: Molekülstruktur des Oxidationsproduktes von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht mit dargestellt.

So gesehen stellt die in Abbildung 5.88 gezeigte Verbindung ein Nebenprodukt der Nbhq-Synthese dar (Abbildung 5.85), das durch Sauerstoffausschluss vermieden werden kann. Die dimere Verbindung entsteht durch Deprotonierung eines Methylenprotons des Monomers, woran sich die Oxidation des gebildeten Anions anschließt. Durch Rekombination zweier Radikale in pyridinischer Lösung wird das $[\text{Ni}_2(\text{Mbhq}')(\text{py})_4]$ erhalten. Um schließlich zu dem Nbhq-Liganden zu gelangen, wurde das $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ in Methanol suspendiert und mit einer wässrigen NaOH-Lösung versetzt. Nachdem die Suspension auf 50 °C erhitzt wurde, wurde das Alkylhalogenid zugegeben und im Anschluss fünf Stunden in der Siedehitze gerührt. Die gebildeten Niederschläge werden gesammelt und mit Wasser gewaschen. Die Synthese wurden zusammen mit *M. Harrer* entwickelt und nach der Literaturvorschrift von *Yamamoto*^[152] ausgeführt.

Eigene Versuche, die originale Literaturvorschrift mit Methyljodid nachzuvollziehen, waren von äußerst mäßigen Ausbeuten (< 10 %) begleitet, was wahrscheinlich an dem wesentlich

geringeren Siedepunkt des Reagens, verglichen zu dem Siedepunkt des Lösungsmittels, liegt. Ein Lösungsvorschlag wäre, in gewissen Abständen Methyljodid der Reaktion zuzuführen. Kristalle des $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Nbhq})]$, die geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse waren, konnten aus einer gesättigten DMSO-Lösung gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert in Form von roten Prismen in der monoklinischen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Molekülen pro Formeleinheit. Es werden noch zusätzlich ein Molekül Wasser als Kristallsolvens in die Struktur eingebaut, die in Abbildung 5.89 nicht mit dargestellt wurden. Der Ligand chelatisiert das Nickelion in quadratisch planarer Manier. Die zwei *n*-Butylgruppen, die an das Brückenkohlenstoffatom gebunden sind, stehen lotrecht zur Ebene des Nbhq-Liganden. Wenn jeweils von allen Atomen beider Chinolineinheiten des Liganden eine Ebene aufgespannt wird, dann schneiden sich diese im Falle des $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Nbhq})]$ in einem Winkel von $4.2(2)^\circ$. Für das Dimer $[\text{Ni}_2(\text{Mbhq})(\text{py})_4]$ beträgt dieser 20.8° . Aus den Werten lässt sich schließen, dass wegen der nicht beobachteten Dimerisierung der Nbhq-Ligand weniger stark verzerrt ist.

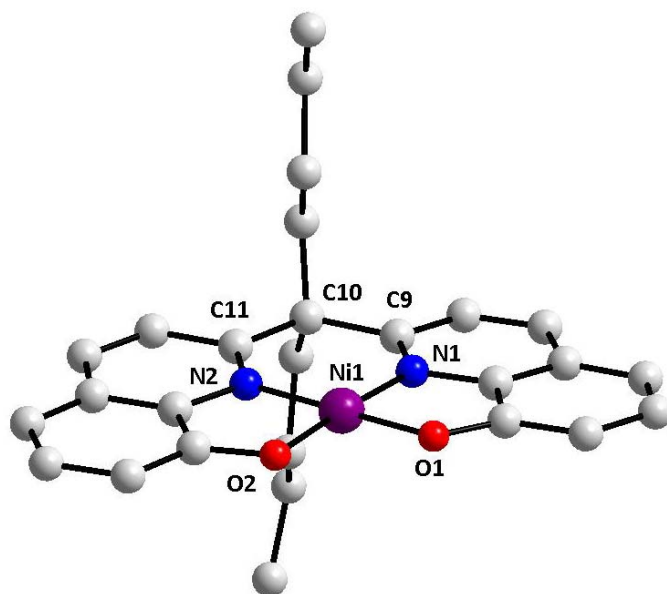


Abbildung 5.89: Molekülstruktur von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Nbhq})]$. Die Wasserstoffatome und das Kristallsolvens H_2O sind wegen der besseren Übersicht nicht mit dargestellt.

Die zwei *n*-Butylgruppen, die an das Brückenkohlenstoffatom gebunden sind, stehen lotrecht zu der Ebene des Nbhq-Liganden.

Tabelle 5.21: Ausgewählte Bindungslängen in Å für $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Nbhq})]$ und deren Literaturabgleich mit $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pbhq})]$.^[154]

Bindung	[Å]	Bindung ^[154]	[Å]
Ni-O1	1.838(6)	Ni-O1	1.860(3)
Ni-O2	1.836(6)	Ni-O2	1.854(3)
Ni-N1	1.830(7)	Ni-N1	1.859(3)
Ni-N2	1.842(6)	Ni-N2	1.840(3)

Der Vergleich der Bindungslängen mit den Literaturwerten von *Deraeve*^[154] zeigt nahezu identische Werte (Tabelle 5.21), was auch für die gemessenen Bindungswinkel zutrifft.

Tabelle 5.22: Ausgewählte Bindungswinkel in ° für $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Nbhq})]$ und deren Literaturvergleich mit $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Pbhq})]$.^[154]

Winkel	[°]	Winkel ^[154]	[°]
O1-Ni-O2	88.7(2)	O1-Ni-O2	88.9(2)
N1-Ni-O1	88.5(3)	N1-Ni-O1	88.0(2)
N1-Ni-N2	94.4(3)	N1-Ni-N2	94.3(2)
N2-Ni-O2	88.5(3)	N2-Ni-O2	88.7(2)
N1-Ni-O2	176.6(3)	N1-Ni-O2	177.3(2)
N2-Ni-O1	176.7(3)	N2-Ni-O1	177.0(2)

Im letzten Schritt der Synthese von H_2Nbhq wird der Nickelkomplex durch Reaktion mit konzentrierter Salzsäure (Abbildung 5.85) dekomplexiert und der freie Ligand erhalten. Hierfür wird das $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Nbhq})]$ unter Schutzgas in Ethanol suspendiert und mit der Säure versetzt. Nachdem zwei Stunden bei RT gerührt wurde, wird der Niederschlag abfiltriert. Es konnte das H_2Nbhq als gelber Feststoff in 82 %iger Ausbeute erhalten werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Dubletts bei 8.49 und 7.69 ppm mit einer Intensität von jeweils zwei Protonen, die eine Kopplungskonstante von 8.6 Hz aufweisen. Das zu tieferen Feld verschobene Signal gehört zu H3 (Abbildung 5.90). Die Resonanzen der Protonen H5 und H6 fallen zu einem Multiplett bei 7.45-7.53 ppm zusammen. Im ^1H -COSY-Spektrum ist die Kopplung von H6 mit dem Doppeldublett von H7 zu erkennen.

Im aliphatischen Bereich des Spektrums sind vier Signale zu erkennen. Lediglich die Resonanz der Methylgruppe ist gut aufgelöst. Die anderen Signale erscheinen als Multipletts, was darauf schließen lässt, dass die Protonen H7-9 für sich genommen chemisch aber nicht magnetisch äquivalent sind. Im zugehörigen ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d_6 -DMSO) fällt besonders die Tieffeldverschiebung des C2-Kohlenstoffatoms (162.7 ppm) auf. Die Resonanz des OH-Gruppe tragenden Kohlenstoffatoms erfolgt bei 151.9 ppm.

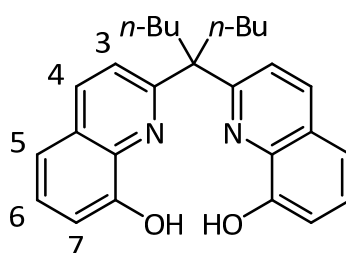
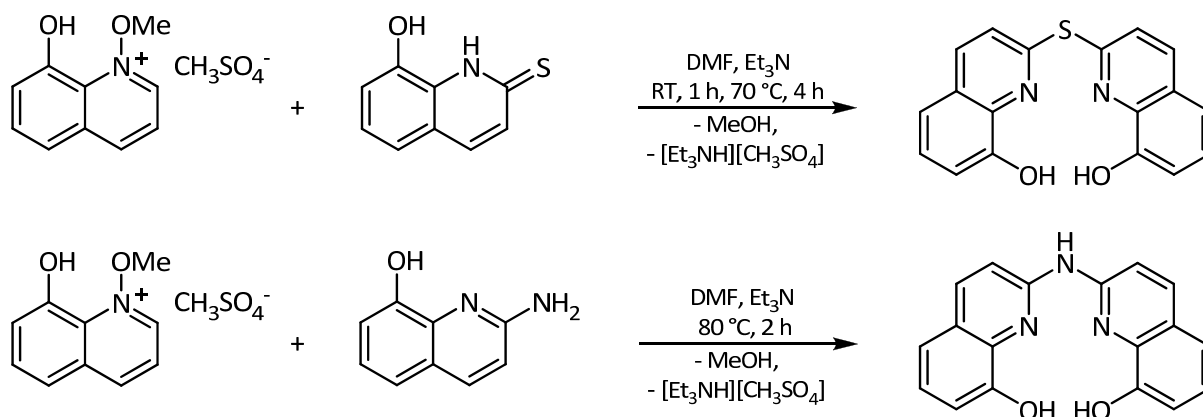


Abbildung 5.90: Nummerierung der Wasserstoffatome in H_2Nbhq .

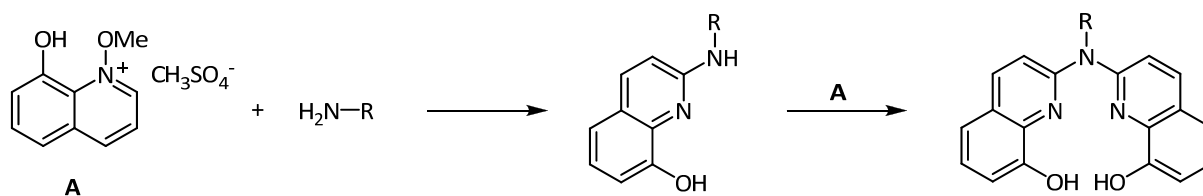
5.2.2.2 Synthese der heteroatomverknüpften Bis-(8-hydroxychinolin)-Liganden

Die heteroatomverknüpften Liganden wurden entweder von *C. Brinkmann* (H_2Tbhq , H_2Abhq)^[82] zur Verfügung gestellt oder von der Firma *Fluka* (H_2Babhq , H_2Mabhq) bezogen. Deswegen soll auf deren Synthese nur kurz eingegangen werden. Das von *Brinkmann* entwickelte Protokoll basiert auf einer nukleophilen Substitutionsreaktion eines Nukleophils auf ein aktiviertes 8-Hydroxychinolinderivat (Abbildung 5.91). Die Reaktionsbedingungen sind in der Abbildung angegeben. Während das H_2Tbhq nach erfolgter Reaktion hochrein in 90 %iger Ausbeute anfällt, muss das NH-verbrückte Derivat aus Essigsäure mit Ammoniak umgefällt werden.^[82] Es wird in einer Ausbeute von 83 % erhalten und ist den gängigen Lösungsmitteln schwer löslich.

Abbildung 5.91: Synthese von H₂Abhq und H₂Tbhq nach *Brinkmann*.^[82]

Die genaueren Bedingungen sowie die Darstellung der Reaktanden aus Abbildung 5.91 sind in der Diplomarbeit von *C. Brinkmann* zu finden.^[82]

Die Synthese der kommerziell erhältlichen Chelatliganden H₂Babhq und H₂Mabhq wurde von *Polyakova*^[155, 156] publiziert. Das 1-Methoxy-8-hydroxyquinoliniummetasulfat wird mit den entsprechenden sekundären Aminen 2-Butylamino-8-hydroxychinolin^[156] bzw. 2-Methylamino-8-hydroxychinolin^[155] umgesetzt und ein 1:1-Reaktionsprodukt erhalten, was in einer weiteren Reaktion nochmals mit 1-Methoxy-8-hydroxyquinoliniummetasulfat zur Reaktion gebracht werden muss (Abbildung 5.92). Die genauen experimentellen Details wurden leider nicht angegeben.

Abbildung 5.92: Synthese von H₂Mabhq (R = Me) und H₂Bahq (R = *n*-Bu) nach *Polyakova*.^[155]

Sämtliche Liganden sind in Methanol schlecht löslich. Die Löslichkeit kann auch durch Deprotonierung der OH-Gruppen nicht entscheidend gesteigert werden. Dagegen sind diese in chlorierten Lösungsmitteln (CH₂Cl₂, CHCl₃) und THF gut löslich.

5.2.3 Die Cobalt-Komplexe auf Basis von Bis-(8-hydroxychinolin)-Liganden

5.2.3.1 Darstellung der Co(II)-Komplexe

Die Koordinationschemie mit Cobalt ist bislang unbekannt. Bekannt sind die Komplexe mit NR-verbrückten Liganden (R = Me, *n*-Bu) mit folgenden Metallen: Al,^[157] Eu^[158] In, Ga,^[157] Ge,^[159] Lu, Mg,^[157] Sn,^[159] Y,^[156, 157] Zn.^[157] Des Weiteren sind mit Kohlenstoff-verbrückten Liganden Komplexe mit Cu, Ni, Pd, Zn in der Literatur zu finden.^[152, 154, 160]

Es haben sich unterschiedliche Darstellungsweisen für die Co(II)-Komplexe etabliert, die abhängig von der Verknüpfung der zwei 8-Hydroxychinolineinheiten ist. Die Darstellung der Stickstoff-verbrückten Co(II)-Hydroxychinolinkomplexe erfolgte in einer DMSO-Lösung unter Verwendung von Co(II)-Chlorid.

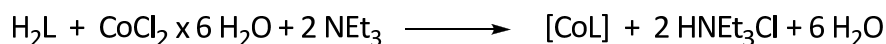


Abbildung 5.93: Synthese von [Co^{II}(Abhq)], [Co^{II}(Babhq)] und [Co^{II}(Mabhq)].

Das bei der Komplexierung freigesetzte HCl wird mit einer Hilfsbase abgefangen. Die Lösung wird vier Stunden unter Rückfluss erhitzt, der entstandene Feststoff abfiltriert, mit Wasser, Methanol und THF gewaschen und die Feststoffe im Feinvakuum getrocknet (Tabelle 5.23). Im Gegensatz zu der Methode B, bei der methanolische Lösungen von Ligand und Co(OAc)₂ zusammengeführt werden, werden für die Komplexe aus den Einträgen 1-3 höhere Reinheiten als bei Anwendung der Methode A erzielt. Die Stickstoff-verbrückten Komplexe sind allesamt orange bis orangebraune Feststoffe, die in DMSO und DMF eine gute Löslichkeit aufweisen. Mit Abnahme der Polarität des Lösungsmittels sinkt auch deren Löslichkeit. Durch Axialliganden wie DMSO oder Pyridin kann die Löslichkeit gesteigert werden.

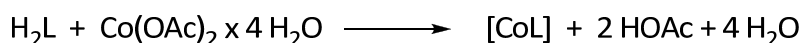
Tabelle 5.23: Die verschiedenen Co(II)-Hydroxychinolinkomplexe und deren Herstellung.

Eintrag	Brücke	Methode	Ausbeute [%]	Farbe des Co(II)-Komplexes
1	NH	A	78	orange-braun
2	NMe	A	89	orange
3	<i>Nn</i> Bu	A	80	orange
4	CH ₂	B	84	braun
5	C(<i>n</i> -Bu) ₂	B	80	ocker
6	C=O	B	92	lila
7	S	B	74	ocker

Methode A: Zu einer DMSO-Lösung aus Ligand (1 Äq) und Et₃N (2.2 Äq) wird eine wässrige Co(Cl)₂-Lösung gegeben. Nach vier Stunden Rühren in der Siedhitze wird der Komplex aus der abgekühlten Suspension abfiltriert.

Methode B: Es werden jeweils 1 Äquivalent Ligand und Co(OAc)₂ in Methanol gelöst und anschließend zusammengegeben. Nach vier Stunden Rühren in der Siedhitze wird der Komplex aus der abgekühlten Suspension abfiltriert.

Die Kohlenstoff-verbrückten Komplexe (Einträge 4-6) wurden nach der Methode B synthetisiert (Abbildung 5.94).

**Abbildung 5.94: Synthese von [Co^{II}(Cbhq)], [Co^{II}(Mbhq)] und [Co^{II}(Nbhq)].**

Das Löslichkeitsverhalten unterscheidet sich nicht wesentlich von den Stickstoff-verbrückten Komplexen. Alle drei Komplexe weisen in sehr polaren Lösungsmitteln (DMSO, DMF) eine hohe Löslichkeit auf. Durch die *n*-Butylgruppen im Rückgrat des Liganden besitzt das [Co^{II}(Nbhq)] im Vergleich zu [Co^{II}(Cbhq)], [Co^{II}(Mbhq)] eine bessere Löslichkeit in Methanol. Im Falle des [Co^{II}(Mbhq)] sollte auf Einsatz von Basen zur Löslichkeitsvermittlung verzichtet werden, da die Protonen der Methylengruppierung wie auch bei [Ni^{II}(Mbhq)] recht azide sind und dadurch ungewollte Reaktionen hervorgerufen werden können.

Alle Co(II)-Komplexe konnten in sehr guten bis exzellenten Ausbeuten erhalten werden. Sie weisen eine hohe Reinheit auf.

5.2.3.2 Spinzustand der Co(II)-Komplexe

Earnshaw und Mitarbeiter berichteten die magnetischen Momente von einigen Co(II)-Salenderivaten.^[18] Die Messungen wurden an Pulvern durchgeführt und offenbaren typische Werte ($\mu_{\text{eff}} = 2.0$ bis 2.7 BM) für d^7 -*low-spin*-Systeme. Dies wird auch von anderen Arbeitsgruppen bestätigt.^[58, 161, 162] Einige pentakoordinierte Verbindungen, wie das $[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-OMe-Salen})(\text{H}_2\text{O})]$, sind schon bei tiefen Temperaturen *high-spin*-Verbindungen. Die Beispiele zeigen, dass das magnetische Verhalten der Co(II)-Verbindungen von der Umgebung des Metalles abhängig und nicht immer einfach vorherzusagen ist. Auch die Spektren (EPR, SQUID) der hier vorgestellten Co(II)-Komplexe sind nicht einfach zu deuten. Squid-Messungen an Pulvern von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})]$ ^[82] und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ sowie an Kristallen von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ zeigen, dass die Verbindungen als *high-spin*-Komplexe mit $S = 3/2$ vorliegen. Die zugehörigen Werte können aus Tabelle 5.24 entnommen werden.

Die EPR-Spektren der Bis-(8-hydroxychinolin)-Komplexe wurden in Ethanol bei 4.2 K als glasartig eingefrorene Lösung aufgenommen und zeigen ein komplexes Verhalten, so dass die Ergebnisse der EPR-Spektroskopie unter Vorbehalt betrachtet werden müssen. Alle Spektren zeigen bisher nicht interpretierbare Signale, die von weiteren Spezies herrühren könnten, die sich eventuell *in situ* gebildet haben und penta- oder hexakoordinierte Cobaltionen enthalten (siehe Kristallstrukturen Kapitel 5.2.3.4). Gerade die g_z -Werte (die z-Achse zeigt in Richtung Axialliganden) liegen in Bereichen von 5 BM und höher, was im Vergleich zu Co(II)-Salenderivaten ein extrem hoher Wert ist. Dieser liegt bei Co(II)-Salenderivaten im Bereich von 3.3 bis 3.8 BM.^[163, 164] Exemplarisch ist das Spektrum von $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Nbhq}]$ in Abbildung 5.95 gezeigt. Es wird keine Hyperfeinaufspaltung beobachtet, so dass nur der g-Wert bestimmt werden konnte. Die Signale von g_x und g_y fallen zu einem zusammen, weshalb in Tabelle 5.24 nur ein Wert gefunden wird.

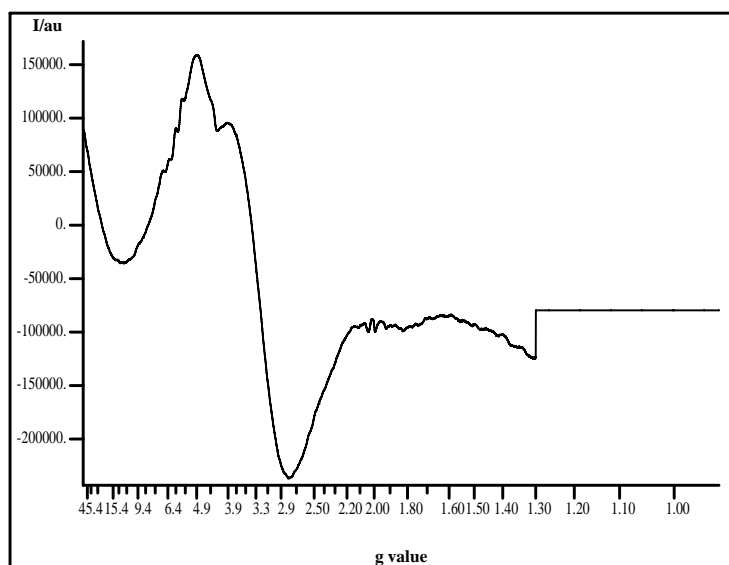


Abbildung 5.95: EPR-Spektrum von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})]$, aufgenommen als glasartig erstarrte Lösung in EtOH bei 4.2 K.

Die EPR-Messungen haben ergeben, dass fast alle Werte der g -Faktoren deuten auf ein *high-spin*-Verhalten mit $S = 3/2$ der $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexe hin. Ausgenommen hiervon sind die Verbindungen $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})]$, deren g -Werte zwischen denen für d^7 -*low*- bzw. *high-spin* liegen. Im Vergleich zu den quadratisch planaren $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ weisen sie dennoch recht hohe μ_{eff} -Werte auf, was mit der Beteiligung von *high-spin*-Zuständen erklärt werden könnte.^[58]

Tabelle 5.24: Ermittelte g -Werte in BM durch EPR-Messungen.

Verbindung	μ_{eff} [BM] / EPR	μ_{eff} [BM] / SQUID
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})]$	3.3	
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})]$	4.1	
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$	3.9	
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})]$	4.3	4.4
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$	4.2	4.7
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})]$	3.4	4.6

Bedingungen: Die EPR-Messungen wurden bei 4.2 K in EtOH durchgeführt. Die temperaturabhängigen SQUID-Messungen wurden in einem Bereich von 2 bis 350 K aufgenommen. Der Wert μ_{eff} wurde mit Hilfe der Curie-Weiss-Näherung ermittelt.

Der Spinzustand des Cobaltatoms ist mit der räumlichen Anordnung der Liganden um das Metall verknüpft.^[58] Je weiter das Kation aus der Ebene der Haftatome des N_2O_2 -Chelatliganden herausragt, desto eher kann die Beteiligung von *high-spin*-Zuständen diskutiert werden. Auch die Bindungslängen zwischen dem Metall und den Haftatomen des N_2O_2 -Liganden sind ein Indikator für den Spinzustand. Diese sollten für den d^7 -*low-spin*-Fall kürzer sein, da die zusätzlich in den e_g -Orbitalen untergebrachten Elektronen im d^7 -*high-spin*-Fall in Richtung der Haftatome des N_2O_2 -Liganden zeigen.

5.2.3.3 Cyclovoltammetrische Untersuchungen an den Co(II)-Komplexen

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in einer Kooperation mit *Dr. Mathias Nowotny*, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie der TU Darmstadt, durchgeführt.

Alle untersuchten Komplexe zeigen ein Redoxverhalten mit begrenzter Reversibilität der Elektronenübergänge, insbesondere die Oxidation zu den entsprechenden Monokationen zeigt eine deutliche kinetische Hemmung des Elektronenaustausches mit der Elektrodenoberfläche (Glaskohlenstoffelektrode, der Einsatz einer Platinelektrode führte zu identischen Resultaten). Dieser verlangsamte Elektronenaustausch äußert sich primär durch eine Vergrößerung der Peakpotentialdifferenz ΔE weit über den theoretischen Wert von 58 mV hinaus, wobei ΔE mit steigender Spannungsvorschubgeschwindigkeit größer wird, so dass dieser Redoxschritt als quasireversibel zu klassifizieren ist. Im Falle des CH_2 -verbrückten Komplexes ist der Abstand zwischen anodischer und kathodischer Welle derartig groß, dass man diesen Schritt sogar als irreversibel klassifizieren sollte. Aus dem ΔE -Wert könnte man bei Kenntnis der Diffusionskoeffizienten dieser Komplexe über die Nicholson-Gleichung prinzipiell die Geschwindigkeitskonstanten für den heterogenen Elektronentransfer ermitteln. Bei genauerer Ansicht der Kurvenform zeigt sich aber eine deutliche Asymmetrie der Wellenpaare: die kathodische Teilwelle der Re-Reduktion ist deutlich verbreitert bei geringerer Peakstromhöhe als die korrespondierende anodische Oxidationswelle. Dies

deutet auf eine deutliche Abweichung des Durchtrittsfaktors α von 0.5 hin, vermutlich ist α sogar kleiner als 0.3, so dass das Nicholson-Modell nicht mehr anwendbar ist.^[165]

Generell zeigen fast alle Komplexe ein ähnliches Redoxverhalten (Tabelle 5.25) wie die Vergleichsverbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$, die unter den gleichen Bedingungen wie die anderen Komplexe vermessen wurde und eine quasireversible Oxidation zum Monokation und eine vollständig reversible Reduktion zum Monoanion aufweist. Leider weichen einige Komplexe deutlich in ihrem Redoxverhalten ab, so dass man hier keine allgemeingültigen Aussagen machen kann. Nachfolgend soll das elektrochemische Verhalten der Komplexe im Einzelnen besprochen werden. Die elektrochemischen Daten sind in Tabelle 5.25 zusammengefasst.

5.2.3.3.1 CV Kohlenstoff-verbrückter Co(II)-Bis-(8-hydroxychinolin)-Komplexe

Das Bu_2C -verbrückte Derivat wurde in einem ersten Versuch im Lösungsmittel/Leitsalz-System DMSO/0.1 m Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAP) vermessen, zeigte dort aber ein so komplexes Verhalten mit deutlich erkennbarer Elektrodenbelegung und Bildung von redoxaktiven Folgeprodukten, die ihrerseits auf der Elektrodenoberfläche angereichert wurden und in Folgezyklen zu starken Verzerrungen der Wellenformen führten, dass eine Auswertung praktisch unmöglich war. Eine erneute Messung im System DMF/0.1 m TBAP führte zu deutlich besseren Ergebnissen, so dass in der Folge alle anderen Komplexe auch unter diesen Bedingungen vermessen wurden. Alle Messungen wurden in einer Dreielektronenanordnung mit Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode, Platin-Gegenelektrode und einem Silberdraht als Pseudoreferenzelektrode durchgeführt, wobei nachträglich Ferrocen als interne Referenz zugefügt wurde. Alle angegebenen Potentialwerte sind demgemäß auf das Redoxpaar Ferrocen ($\text{Fc}^{0/+}$) bezogen (zum Vergleich: $E^0(\text{Fc}^{0/+})$ in DMF vs. GKE: 0.45 V).

Tabelle 5.25: Elektrochemische Daten der verbrückten Co(II)-Bis(8-hydroxychinolin)-Komplexe.

Verbindung	$E_{1/2}/V^a$	E_p/mV	$E_{p,c}/V^b$	$E_{p,a}/V^b$
[Co ^{II} (Salen)]	-0.464(0/+) ^c	104		
	-1.714(0/-)	96		
[Co ^{II} (Nbhq)]	-0.548(0/+) ^c	256	-0.890(ECE)	0.106(ECE)
	-1.641(0/-)	58		
[Co ^{II} (Mbhq)]	-	-	-2.145 (- 2-); - 1.027(ECE); -0.742 (+ 0)	-2.043(ECE); -1.946(ECE); -0.047(0/+)
	-1.764(0/-)	76		
[Co ^{II} (Babhq)]	-0.466(0/+) ^c	324	-1.044(ECE)	-0.572(ECE)
	-1.574 (0/-)	60		
[Co ^{II} (Mabhq)]	-0.450(0/+) ^c	288	-1.894; -1.668; -1.358; -1.174	-1.594; -1.048
	-	-		
[Co ^{II} (Abhq)]	-0.484(0/+) ^c	334	-2.018(- 2-); - 1.077(ECE)	0.031(ECE)
	-1.601(0/-)	70		
[Co ^{II} (Cbhq)]	-0.313(0/+) ^c	258	-1.070(0/-)	-1.100(ECE)
	-1.417(-/2-)	60		
[Co ^{II} (Tbhq)]	-1.730(2-/3-)	56	-2.101(ECE); - 1.070(ECE)	
	-0.309(0/+) ^c	316		
	-1.510(0/-)	80		

^a E vs. Ferrocen^(0/+); ^b Irreversibler Prozess; ^c Quasireversibler Prozess.

Die quasireversible Oxidation des Bu₂C-verbrückten Komplexes führt partiell zur Bildung von redoxaktiven Folgeprodukten in einer dem Elektronentransferschritt nachfolgenden chemischen Umwandlung (ECE-Mechanismus). Hieraus resultieren die schwach ausgeprägten Wellen bei $E_{pa} = 0.106$ V und $E_{pc} = -0.89$ V. Über die Natur der hierbei gebildeten Spezies kann an dieser Stelle allerdings keine Aussage gemacht werden. Es ist allerdings in diesem Fall offensichtlich, dass diese nicht an der Elektrodenoberfläche abgeschieden werden, da sich die Kurvenform in nachfolgenden Zyklen nicht verändert.

Das CH₂-verbrückte Derivat zeigt im Gegensatz zu allen anderen hier untersuchten Komplexen eine irreversible Oxidation zum Monokation: bei einer Peakpotentialdifferenz

von nahezu 700 mV zwischen den korrespondierenden Halbwellen ist eine andere Interpretation auszuschließen.

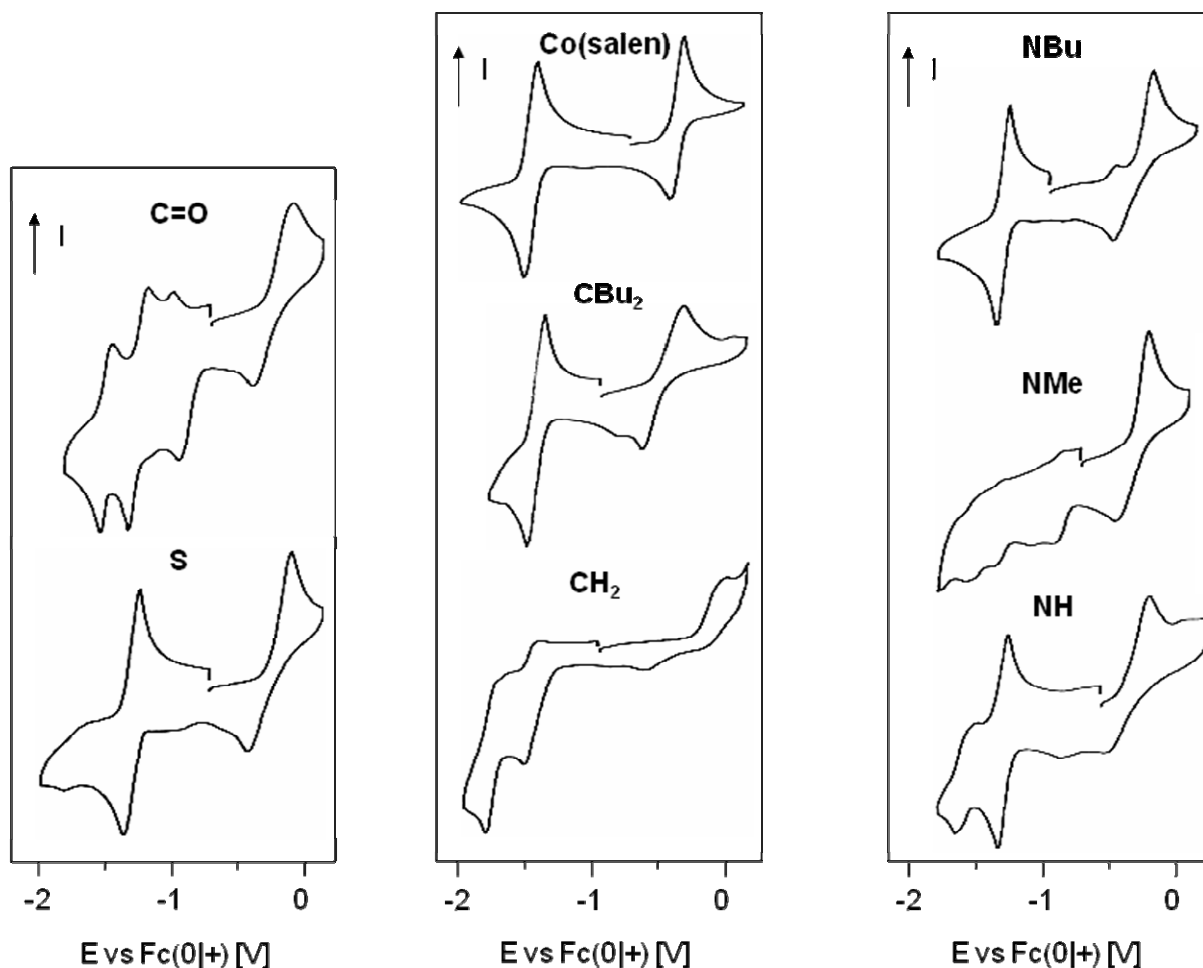


Abbildung 5.96: CV-Diagramme der Co(II)-Bis-(8-hydroxyquinolin)-Komplexe mit [Co^{II}(Salen)] als Bezugssubstanz. Alle angegebenen Potentialwerte sind demgemäß auf das Redoxpaar Ferrocen (Fc^{0/+}) bezogen (zum Vergleich: E⁰(Fc^{0/+}) in DMF vs. GKE: 0.45 V).

Offenbar schließt sich an die Oxidation eine Folgereaktion an, eventuell die Deprotonierung der CH₂-Brücke, wobei das Folgeprodukt bei deutlich verschobenem Potential re-reduziert wird: man hat es also auch hier mit einem ECE-Prozess zu tun. Ein weiteres Folgeprodukt wird in einer zweiten ECE-Welle bei E_{pc} = -1.027 V reduziert. Die Erstreduktion des Komplexes wird direkt gefolgt von einer irreversiblen Zweitreduktion bei E_{pc} = -2.145 V, die wiederum zwei ECE-Reoxidationswellen bei E_{pa} = -2.043 und -1.946 V zur Folge hat und offenbar auch zu starker Elektrodenbelegung führt, so dass die Reoxidationswelle der

Erstreduktion deutlich gedämpft ist. Wegen dieser Verzerrung der Wellenform kann auch keine eindeutige Aussage zur Reversibilität der Erstreduktion gemacht werden: die Peakpotentialdifferenz spricht für eine Reversibilität, das extrem von Eins abweichende Peakstromverhältnis I_{pc}/I_{pa} dagegen.

Das carbonylverbrückte Derivat zeigt neben der quasireversiblen Oxidation als Besonderheit eine irreversible Einelektronen-Reduktionswelle bei $E_{pc} = -1.07$ V, die möglicherweise carbonylzentriert ist und von zwei dicht beisammenliegenden reversiblen Reduktionsschritten gefolgt wird, von denen zumindest der erste Schritt vom Potential her cobaltzentriert sein sollte. Die ECE-Welle bei $E_{pa} = -1.10$ V hat ihren Ursprung wahrscheinlich in der reversiblen Redoxwelle bei $E_{1/2} = -1.417$ V, zumindest tritt sie schon in Erscheinung, wenn das Umkehrpotential so gesetzt wird, dass die zweite reversible Reduktionswelle bei $E_{1/2} = -1.73$ V nicht durchlaufen wird. Der elektronenziehende Charakter der Carbonylgruppe äußert sich in einer gegenüber dem CBu_2 -Derivat deutlich anodischen Potentialverschiebung der quasireversiblen Oxidation und der cobaltzentrierten reversiblen Reduktion.

5.2.3.3.2 CV Stickstoff-verbrückter Co(II)-Bis-(8-hydroxychinolin)-Komplexe

Der NBu-verbrückte Komplex zeigt eine reversible Einelektronen-Reduktion bei $E_{1/2} = -1.574$ V und eine quasireversible Oxidation bei $E_{1/2} = -0.466$ V. Eine ECE-Welle bei $E_{pa} = -0.572$ V hat ihren Ursprung in der reversiblen Reduktion und nimmt beim Durchlaufen mehrere Zyklen an Intensität zu. Die Tatsache, dass diese Welle schon im ersten Zyklus vor dem Durchlaufen der Reduktionswelle auftritt, muss der Wahl des Startpotentials zugeschrieben werden, welches relativ nahe am Halbstufenpotential des Reduktionsschrittes liegt.

Im Gegensatz zum N-Butylderivat ist das elektrochemische Verhalten des NMe-verbrückten Komplexes überaus kompliziert. Hier ist als einzige Gemeinsamkeit mit den anderen Verbindungen lediglich eine quasireversible Erstoxidation auszumachen, deren Halbstufenpotential $E_{1/2} = -0.45$ V eine kleine anodische Verschiebung gegenüber dem

korrespondierenden Wert des NBu-verbrückten Derivates aufweist, was mit dem etwas geringeren +I-Effekt der Methyl- im Vergleich zur Butylgruppe im Einklang steht. Auf der Reduktionsseite zeigt das NMe-verbrückte Derivat dagegen eine Abfolge von vier irreversiblen Reduktionswellen, wobei es sich bei den Wellen bei $E_{pc} = -1.174$ und -1.668 V um ECE-Folgeprodukte der quasireversiblen Oxidation bei $E_{1/2} = -0.45$ V handeln muss, da diese nur nach vorherigem Überlaufen dieses Wellenpaares auftreten. Zudem führt ein Durchlaufen der irreversiblen Reduktionswellen zu starker Elektrodenbelegung, was sich in stark verminderten Peakströmen in nachfolgenden Zyklen äußert.

Das NH-verbrückte Derivat zeigt wiederum ein relativ einfaches elektrochemisches Verhalten. Die quasireversible Oxidation bei $E_{1/2} = -0.484$ V verursacht zwei ECE-Folgewellen bei $E_{pa} = 0.031$ V und $E_{pc} = -1.077$ V, während sich der reversiblen Reduktion bei $E_{1/2} = -1.601$ V eine zweite, irreversible Reduktion bei $E_{pc} = -2.018$ V anschließt. Auch in diesem System kommt es zu starker Elektrodenbelegung, was sich in einer stetigen Verminderung der Peakstromhöhen in Folgezyklen manifestiert. Überraschend ist die kathodische Verschiebung der Halbstufenpotentiale für die Oxidation und die Reduktion relativ zum NBu-Derivat, denn aufgrund des induktiven Effektes der Butylgruppe wäre eigentlich eine anodische Verschiebung dieser Potentiale zu erwarten gewesen.

5.2.3.3.3 CV des Schwefel-verbrückter Co(II)-Bis-(8-hydroxychinolin)-Komplexes

Auch der schwefelverbrückte Komplex zeigt ein auf den ersten Blick relativ unkompliziertes Redoxverhalten mit einer quasireversiblen Einelektronen-Oxidation bei $E_{1/2} = -0.309$ V und einer reversiblen Einelektronen-Reduktion bei $E_{1/2} = -1.510$ V. Die Lage dieser Potentiale deutet auf ein relativ elektronenreiches System hin, so dass das verbrückende Schwefelatom als Elektronendonator anzusehen ist. Die schwachen ECE-Welle bei $E_{pc} = -1.07$ und -2.101 V sind Folgeprodukte der jeweils zuvor überlaufenen Redoxwelle. Wird der Spannungszyklus mehrmals durchlaufen, so ist ein stetes Anwachsen des Peakstroms der Welle bei $E_{pc} = -2.101$ V zu beobachten, bei gleichzeitiger Verminderung des Peakstroms der

vorangehenden Reduktionswelle bei $E_{pc} = -1.55$ V. Auch in diesem Fall scheinen Ablagerungsprozesse an der Elektrodenoberfläche eine Rolle zu spielen.

Als Fazit bleibt festzuhalten, dass alle Co(II)-Bis-(8-hydroxychinolin)-Komplexe ein deutlich komplexeres Redoxverhalten als die unter gleichen Bedingungen gemessene Referenzverbindung $[Co^{II}(\text{Salen})]$.

5.2.3.4 Kristallstrukturen der Co(II)-Komplexe

Die Co(II)-Komplexe mit Bis-(8-hydroxychinolin)-Liganden zeigen die Tendenz zur Erweiterung der Koordinationssphäre auf fünf oder sechs Liganden, falls Donoren beim Kristallisationsprozess zugegen sind. Im Falle des Komplexes $[Co^{II}(\text{Cbhq})]$ kommt es zur Ausbildung von Dimeren. Beide Beobachtungen werden auch bei den Co(II)-Salenkomplexen gemacht. Es wurden keine Kristallstrukturen von quadratisch planaren Komplexen erhalten, da wegen der besseren Löslichkeit der fünffach koordinierten Komplexe immer Donoren im Kristallisationsprozess zugegen waren.

Literaturbenkannte Strukturen wurden u.a. von *Deraeve et al.*^[154] publiziert. Dazu gehören die Komplexe $[Cu^{II}(\text{Pbhq})]_2$, $[Cu^{II}(\text{HPbhq})(\text{Cl})]_2$, $[Ni^{II}(\text{Pbhq})]$, $[Zn^{II}(\text{Pbhq})(\text{dmsO})]$. In den Cupfer- und dem Zinkkomplex wird das Metall fünffach koordiniert und wird daher von den Liganden in einer verzerrten quadratisch, pyramidalen Konfiguration umgeben. Die Cupferkomplexe weisen μ -phenolato-Brücken auf, die auch in der später diskutierten Struktur von $[Co^{II}(\text{Cbhq})]_2$ gefunden werden (Abbildung 5.100). Zudem wurde ein Rutheniumkomplex mit einem sauerstoffverbrückten Liganden veröffentlicht.^[166] Die Strukturen der Mangankomplexe $[Mn^{II}(\text{Tbhq})(\text{H}_2\text{O})]$ und $[Mn^{II}(\text{Abhq})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})]$ wurden von *Brinkmann*^[82] aufgeklärt.

5.2.3.4.1 Kristallstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$

Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer gesättigten THF-Lösung gewonnen, die vorsichtig mit Wasser unterschichtet wurde. Die Kristalle wurden als rote Prismen erhalten, welche in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisieren. Zudem wird ein Molekül Methanol als Kristallsolvens mit in die Struktur eingebaut. Der N_2O_2 -Ligand umgibt das Metallion in quadratisch planarer Konfiguration. Das axial gebundene Wassermolekül bewirkt, dass das Cobaltion aus der Haftatomebene O1-N1-N2-O2 um 0.419 \AA (vgl. $[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-OMe-Salen})(\text{H}_2\text{O})]$ 0.448 \AA)^[167] herausgezogen wird (Abbildung 5.104). Dementsprechend unterliegt der Babhq-Ligand einer Verdrillung. Wird durch beide Chinolineinheiten eine Ebene gelegt, so beträgt der gemessene Winkel, in dem sich beide Ebenen schneiden, $15.6(3)^\circ$.

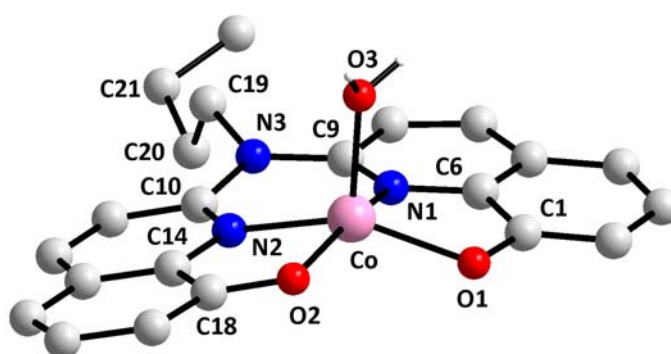


Abbildung 5.97: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$. Die Wasserstoffatome des Chelatliganden und das eine Molekül Kristallsolvens Methanol sind wegen der besseren Übersicht nicht mit dargestellt.

Die ausgebildeten Bindungen zwischen dem Cobaltion und den O- und N-Atomen des Hydroxychinolinliganden sind annähernd gleich lang (Tabelle 5.26) und unterscheiden sich nicht merklich von den vergleichbaren Bindungen des pentakoordinierten Cobalt(II)-Ions in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Tabelle 5.28). Der Co-O3 -Abstand zum axial gebundenen Wasserliganden in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$ unterscheidet sich mit 2.013 \AA ebenfalls nicht wesentlich von der Co-O3 -Bindung in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, welche $2.030(2) \text{ \AA}$ beträgt. Dies gilt auch für die Bindungen der bekannten Struktur $[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-OMe-Salen})(\text{H}_2\text{O})]$.^[167]

Die Atome N3, C19, C20 und C21 der Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$ sind fehlgeordnet. Das jeweilige Besetzungsverhältnis beträgt 80:20.

Tabelle 5.26: Ausgewählte Bindungslängen in Å für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$.

Bindung	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$ [Å]	$[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-OMe-Salen})(\text{H}_2\text{O})]^{[167]}$ [Å]
Co-O1	1.991(1)	1.979(2)
Co-O2	2.009(1)	
Co-O3	2.013(2)	2.066(3)
Co-N1	2.086(2)	2.036(3)
Co-N2	2.059(2)	

Die Bindungswinkel reflektieren den durch den Wasserliganden hervorgerufenen *doming Effekt*. Dies wird vor allem von durch die Winkel O1-Co-N2 146.8(6)° und O2-Co-N1 = 161.3(6)° zur Geltung gebracht. In dem planaren Cobaltkomplex $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mabhq})(\text{py})]\text{OAc}$ betragen die entsprechenden Werte 178.5(2) bzw. 117.8(2) Å.

Im Gegensatz zu den Kohlenstoff-verbrückten Liganden ist der Komplex mit dem Babhq-Ligand weniger gespannt, was sich dadurch äußert, dass der Winkel C9-N3-C10 mit 126.0(2) Å um knapp 8 ° größer als in $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mabhq})(\text{py})]\text{OAc}$ ausfällt.

Tabelle 5.27: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel in ° für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$.

Winkel	[°]	Winkel	[°]
O1-Co-O2	102.8(5)	N2-Co-O3	106.6(6)
N1-Co-N2	84.0(6)	O1-Co-O3	104.4(6)
O1-Co-N1	81.2(6)	O2-Co-O3	100.7(6)
O2-Co-N2	83.0(6)	O1-C1-C6-N1	1.3(3)
O1-Co-N2	146.8(6)	O2-C18-C14-N2	0.8(2)
O2-Co-N1	161.3(6)	C9-N3-C10	126.0(2)
N1-Co-O3	95.8(6)		

Nach Abbildung 5.98 kommt es noch zusätzlich zu einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem axial koordinierten Wassermolekül und einem Sauerstoffatom eines benachbarten Komplexes ($O1-H3 = 1.844 \text{ \AA}$), so dass die beiden Liganden annähernd im rechten Winkel zueinander stehen. Eine weitere Wasserstoffbrückenbindung wird zwischen $O4$ und $H3B$ mit einer Länge von $1.806(3) \text{ \AA}$ beobachtet. Das Atom $O4$ gehört zu dem in die Struktur eingebauten Methanolmolekül.

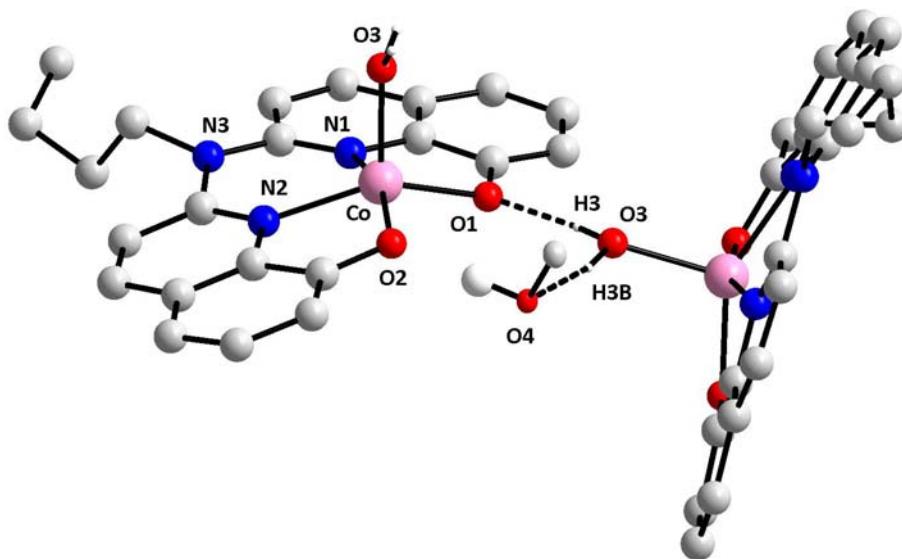


Abbildung 5.98: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$ mit Wasserstoffbrückenbindungen. Die Wasserstoffatome der Chelatliganden sind wegen der besseren Übersicht nicht mit dargestellt.

5.2.3.4.2 Kristallstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

In Zusammenarbeit mit *M. Harrer* konnten aus einer gesättigten methanolischen Lösung Einkristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Sie weisen die Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf. Die braunen Prismen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der N_2O_2 -Ligand besetzt die äquatorialen Koordinationsstellen im Komplex. Zusätzlich wird das Cobaltatom von einem Wassermolekül koordiniert, so dass ein quadratisch pyramidaler

Komplex resultiert. Pro Formeleinheit kokristallisiert ein Wassermolekül. Die zwei *n*-Butylgruppen, die an C10 verankert wurden, sind entlang der Achse Co-O3 orientiert. Das Kohlenstoffatom ist fehlgeordnet und weist ein Besetzungsverhältnis von 53:47 auf. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 5.99 dargestellt.

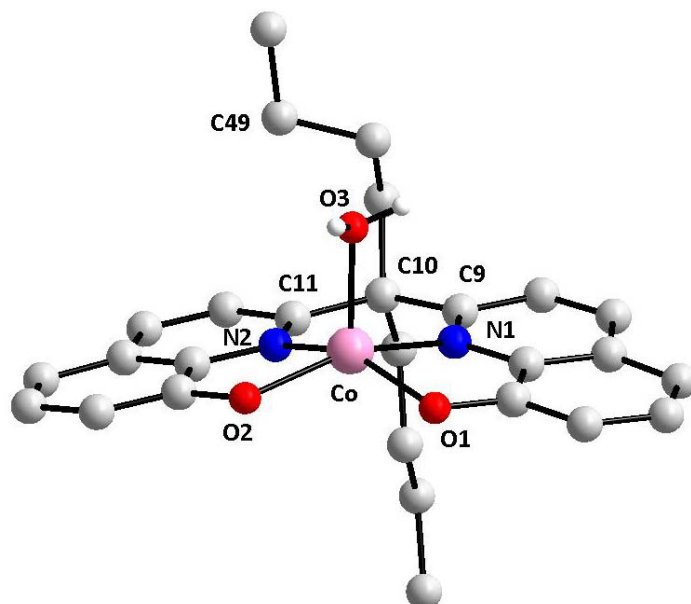


Abbildung 5.99: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Wasserstoffatome des Chelatliganden und das Kristallwasser sind der besseren Übersicht halber nicht mit dargestellt.

Die zugehörigen Bindungslängen sind in Tabelle 5.28 wiedergegeben. Es sind typische Werte für ein fünffach koordiniertes Cobaltatom in der Oxidationsstufe +2 mit einem Liganden aus der Klasse der Bis-(8-hydroxychinolin)-Liganden. Im Vergleich zu der Struktur $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$ unterscheiden sich die hier beobachteten Bindungslängen zwischen Cobalt und den Haftatomen O1, O2, N1 und N2 kaum. Dies gilt wiederum für die literaturbekannte Struktur $[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-OMe-Salen})(\text{H}_2\text{O})]$.^[167]

Tabelle 5.28: Ausgewählt Bindungslängen in Å für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Bindung	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [Å]	$[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-OMe-Salen})(\text{H}_2\text{O})]^{[167]}$ [Å]
Co-O1	1.988(2)	1.979(2)
Co-O2	1.999(2)	
Co-O3	2.030(2)	2.066(3)
Co-N1	2.071(2)	2.036(3)
Co-N2	2.051(2)	

Das Cobaltatom ragt in dem $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})(\text{H}_2\text{O})]$ aber nur um 0.19 Å aus der Ebene der Haftatome O1, O2, N1, und N2 heraus. Für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-OMe-Salen})(\text{H}_2\text{O})]^{[167]}$ werden mit 0.419 Å und 0.448 Å mehr als doppelt so große Abstände gefunden. Daher weist der Nbhq-Ligand eine leichte Regenschirm-artige Konformation auf. Die beiden Ebenen, die von den Hydroxychinolineinheiten aufgespannt werden, schließen einen Winkel von 13.4° ein. Der Winkel C9-C10-C11 ist um knapp 5° kleiner als der entsprechende (C9-N3-C10) in der Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$. Das Resultat ist, dass der Nbhq-Liganden einen kleineren Biss aufweist.

Tabelle 5.29: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel in ° für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Winkel	[°]	Winkel	[°]
O1-Co-O2	98.0(8)	N1-Co-O3	96.5(9)
N1-Co-N2	87.3(9)	N2-Co-O3	102.9(9)
O1-Co-N1	82.0(8)	O1-Co-O3	103.7(9)
O2-Co-N2	83.1(9)	O2-Co-O3	103.9(9)
O1-Co-N2	152.2(9)	N1-C9-C10-C11	2.6(4)
O2-Co-N1	158.9(8)	N2-C11-C10-C9	6.6(4)
C9-C10-C11	119.4(2)		

Es werden keine Wasserstoffbrückenbindungen, wie das der Fall für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$ ist, gefunden (siehe Abbildung 5.98).

5.2.3.4.3 Kristallstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})(\text{dmf})]_2$

Aus einer gesättigten DMF-Lösung konnten durch Etherdiffusion prismenförmige Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})(\text{dmf})]_2$ erhalten werden. Die violette Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und liegt als zentrosymmetrisches Dimer vor. Der Cbhq-Ligand besetzt die äquatorialen Koordinationsstellen im Komplex. Die axialen Positionen werden von einem Sauerstoffatom des Nachbarkomplexes sowie einem DMF-Molekül okkupiert. Die Sauerstoff-Cobaltkontakte ($\text{O2-Co}'$) zu benachbarten Molekülen sind mit $2.108(1) \text{ \AA}$ etwas kürzer als in der Vergleichsstruktur $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]_2$ ^[103] Oktaedrische Co(II) -Verbindungen des Salen-Typs werden in der Literatur relativ selten gefunden (Abbildung 5.100).^[71]

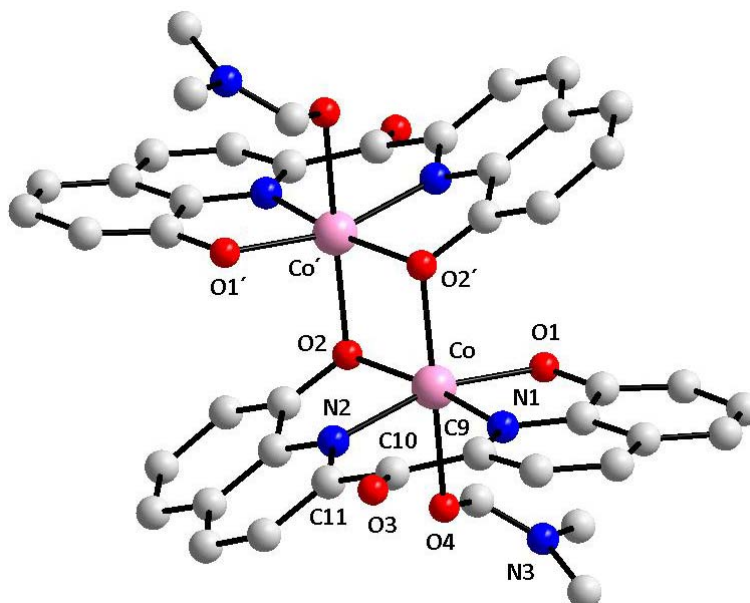


Abbildung 5.100: Molekülstruktur der Dimers $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})(\text{dmf})]_2$. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht mit dargestellt.

Trotz der oktaedrischen Umgebung des Cobaltatoms liegt der Cbhq-Ligand verzerrt vor (vgl. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})(\text{py})(\text{OAc})]$). Die Torsion des Liganden wird durch die Torsionswinkel $\text{N1-C9-C10-C11} = 13.7(3)^\circ$ und $\text{N2-C11-C10-C9} = 29.6(3)^\circ$ gut beschrieben. Das chelatisierte Cobaltatom ragt um 0.118 \AA aus der von den Atomen O1, O2, N1, N2 aufgespannte Ebene heraus. Die gemessenen Bindungslängen zwischen den Haftatomen des N_2O_2 -Liganden und Cobalt liegen im selben Bereich wie die für das pentakoordinierte Cobalt in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$. Im Vergleich zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]^{[103]}$ sind die Bindungen um 0.1 \AA länger, was auf eine *high-spin*-Verbindung hindeutet, da ein zusätzliches Elektron in den e_g -Orbitalen in Richtung der O,N-Haftatome des N_2O_2 -Chelats zeigt. Das DMF-Molekül wird im Vergleich zu $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmf})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$ schwächer gebunden, was sich in einer um knapp 0.1 \AA längeren Bindung manifestiert.

Tabelle 5.30: Ausgewählt Bindungslängen in \AA für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})(\text{dmf})]_2$.

Bindung	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})(\text{dmf})]_2 [\text{\AA}]$	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]_2^{[103]} [\text{\AA}]$
Co-O1	2.019(1)	1.88(1)
Co-O2	2.068(1)	
Co-O4	2.245(1)	
Co'-O2	2.108(1)	1.95(1)
Co-N1	2.075(1)	1.88(1)
Co-N2	2.077(2)	

Die Bindungswinkel in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})(\text{dmf})]_2$ weichen stark von den Idealwerten ($90, 180^\circ$) ab und sind mit denen des pentakoordinierten Komplexes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$ vergleichbar. Die Torsion des Cbhq-Liganden kann nicht allein mit dem geringeren Biss des Liganden erklärt werden. Der Winkel C9-C10-C11 ist nur um 2° kleiner als der entsprechende in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})]$. Realistischer erscheint der Ansatz, dass die Dimerisierung des Komplexes hierfür verantwortlich ist. Die Achse O4-Co-O2' weist einen Winkel von $168.9(5)^\circ$ auf, was gleichbedeutend damit ist, dass der DMF-Ligand leicht versetzt über dem Metallion steht.

Tabelle 5.31: Ausgewählte Bindungswinkel in ° für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})(\text{dmf})]_2$.

Winkel	[°]	Winkel	[°]
O1-Co-O2	108.6(5)	O2-Co-N1	169.4(5)
N1-Co-N2	89.0(6)	C9-C10-C11	124.1(2)
O1-Co-N1	81.9(5)	Co-O2-Co'	97.5(5)
O2-Co-N2	80.5(5)	O4-Co-O2'	168.9(5)
O1-Co-N2	163.3(5)		

5.2.3.4.4 Kristallstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})(\text{py})]$

Kristalle des Monopyridinadduktes $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})(\text{py})]$ konnten durch Etherdiffusion in eine gesättigte Toluol/Pyridin-Lösung des $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})]$ gewonnen werden. Diese fielen als dunkelrote Prismen an. Die zugehörige Raumgruppe ist orthorhombisch ($\text{Pna}2_1$) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Metallion ist durch zusätzliche Pyridinligation pentakoordiniert (Abbildung 5.101). Der Chelatligand besetzt die äquatoriale Ebene und ist, nicht zuletzt wegen des vom Pyridinliganden ausgeübten *doming Effektes*, abgewinkelt. Der Winkel, welcher durch die beiden Hydroxychinolinebenen aufgespannt wird, beträgt $35.6(1)^\circ$. Der Pyridinligand steht senkrecht auf der Ligandenebene des N_2O_2 -Chelats und ist entlang der Achse S1-Co ausgerichtet. Das Cobaltatom ragt um 0.45 \AA aus der von den Haftatomen des Tbhq-Liganden Ebene heraus. Der Komplex sollte nach den Voraussagen von Hitchman^[168] in der *high-spin*-Variante vorliegen.

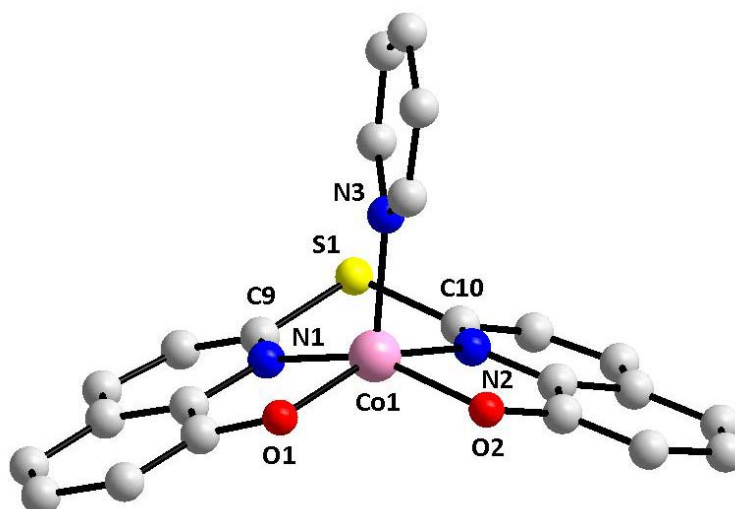


Abbildung 5.101: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})(\text{py})]$. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht mit dargestellt.

Die gemessenen Bindungswinkel liegen wiederum in dem erwarteten Bereich, wie sie schon in den Komplexen $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})]$ und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})(\text{dmf})]_2$ beobachtet wurden. Diese sind in Tabelle 5.32 gelistet.

Tabelle 5.32: Ausgewählt Bindungslängen in Å für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})(\text{py})]$.

Bindung	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})(\text{py})]$ [Å]	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})(\text{py})]^{[80]}$ [Å]
Co-O1	1.970(4)	1.90
Co-O2	1.979(4)	1.90
Co-N1	2.090(4)	1.90
Co-N2	2.132(4)	1.90
Co-N3	2.088(4)	2.10

Der Vergleich der Winkel O1-Co-O2 und N1-Co-N2 mit den entsprechenden der Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})(\text{dmf})]_2$ zeigt, dass diese kleiner sind und somit der Tbhq-Ligand einen kleineren Biss besitzt. Das Cobaltatom in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})(\text{py})]$ ragt um 0.451 Å aus der Ebene der Haftatome O1, O2, N1, N2 heraus, was auch durch den kleineren Biss des Liganden verursacht wird.

Tabelle 5.33: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel in ° für [Co^{II}(Tbhq)(py)].

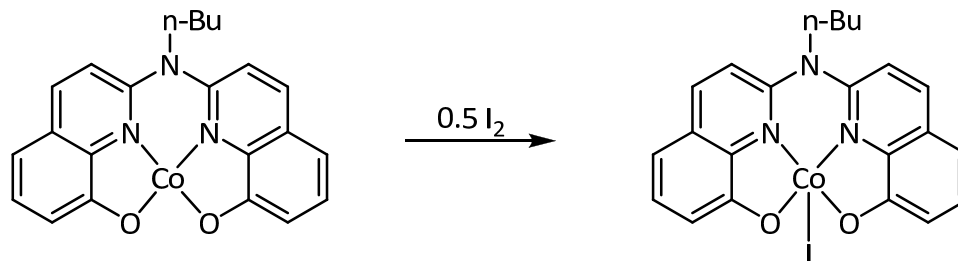
Winkel	[°]	Winkel	[°]
O1-Co-O2	96.7(1)	N1-Co-N3	105.4(2)
N1-Co-N2	88.3(1)	N2-Co-N3	95.9(2)
O1-Co-N1	82.5(1)	O1-Co-N3	108.7(2)
O2-Co-N2	81.2(1)	O2-Co-N3	100.6(2)
O1-Co-N2	155.3(1)	N1-C9-S1-C10	39.6(5)
O2-Co-N1	152.8(2)	N2-C10-S1-C9	41.3(5)
C9-S1-C10	107.3(2)		

5.2.3.5 Darstellung der Co(III)-Komplexe

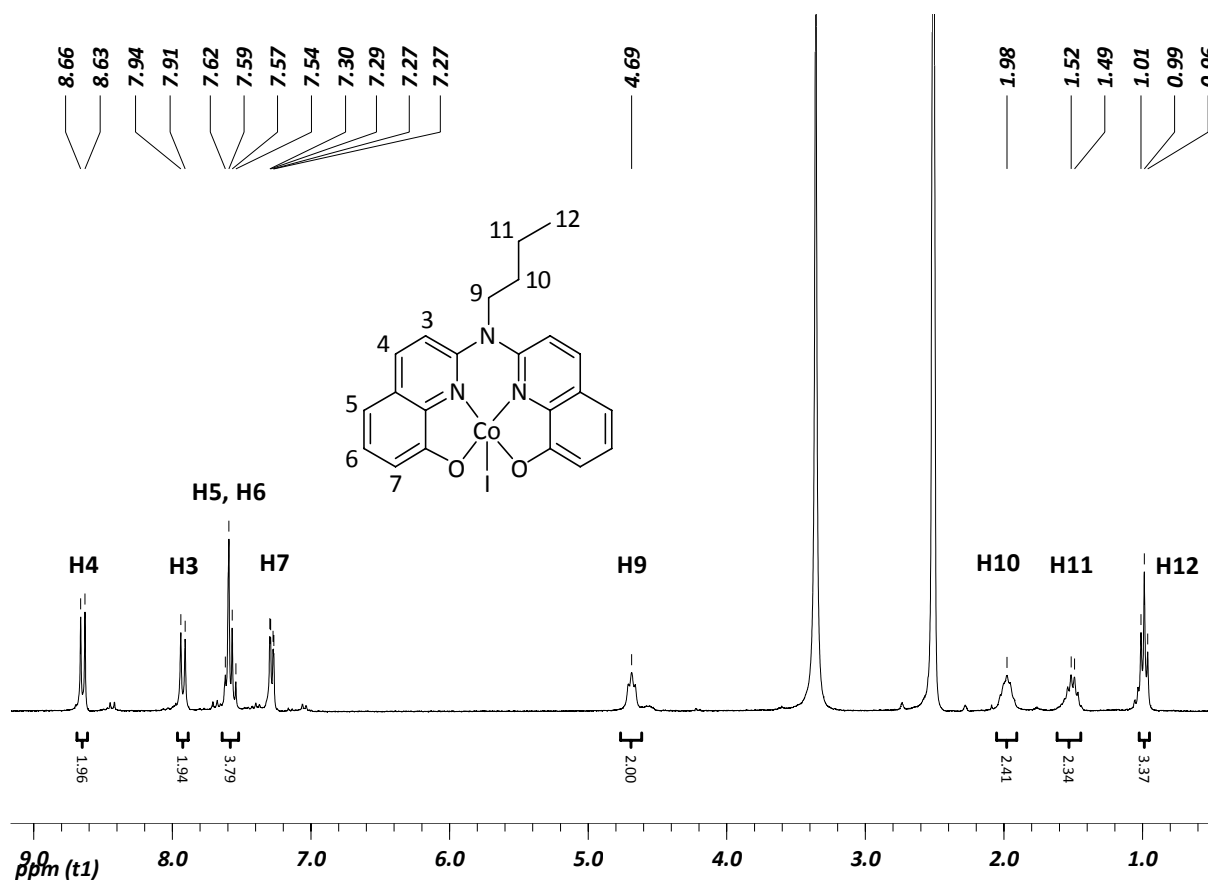
5.2.3.5.1 Oxidation von Co(II) mit elementarem Iod

Die Liganden des Bis-(8-hydroxychinolin)-Typs besitzen wie die Schiff-Basenliganden H₂Salen und H₂Salophen ein N₂O₂-Donorset. Da die Cobaltkomplexe der Schiff-Basen- und Bis-(8-hydroxychinolin)-Liganden sich als geeignete Katalysatoren der in Kapitel 3 und 4 vorgestellten Carbonylierungsreaktionen (Kapitel 3 und 4) bewährt haben, kann daher vermutet werden, dass die resultierenden Cobaltkomplexe eine ähnliche Reaktivität besitzen.

Floriani et al.^[169] haben gefunden, dass [Co^{II}(Salen)] in THF mit I₂ zu [Co^{III}(Salen)I] oxidiert wird. In Anlehnung an *Floriani et al.* wurde [Co^{II}(Babhq)] in THF suspendiert und mit einem halben Äquivalent I₂ behandelt. Direkt nach der Zugabe verfärbte sich die Suspension braun. Es wurde 12 h Rühren gelassen, der Feststoff abfiltriert, mit Wasser sowie THF gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das [Co^{II}(Babhq)I] konnte in einer Ausbeute von 42 % erhalten werden.

Abbildung 5.102: Synthese von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})\text{I}]$ in Anlehnung an Floriani *et al.*^[169]

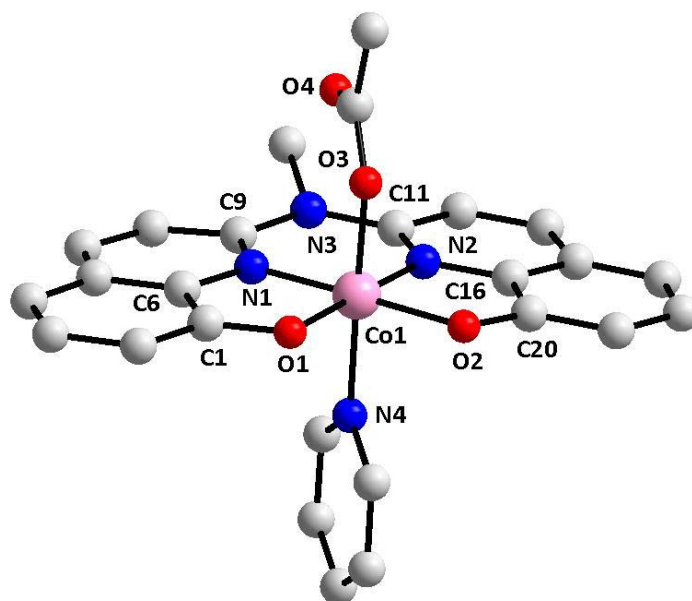
Die Werte der Elementaranalyse lassen darauf schließen, dass die Verbindung pro Formeleinheit ein Molekül Wasser enthält, was durch die Schwingungsbande im IR-Spektrum bei 3300 cm^{-1} bestätigt wird. Es wird ein oktaedrischer Komplex mit H_2O und I^- als Axialliganden gebildet. Die $\text{Co}(\text{III})$ -Komplexe sind wie ihre Schiff-Basenvertreter^[169] diamagnetische Verbindungen mit sechs d-Elektronen. Abbildung 5.103 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (300 MHz, d_6 -DMSO) der Verbindung. Der Komplex ist in den meisten gängigen Lösungsmitteln mäßig (THF, DMSO, DMF) oder gar nicht löslich (CHCl_3 , MeOH).

Abbildung 5.103: ^1H -NMR (300 MHz, d_6 -DMSO) von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})\text{I}]$.

Besonders auffällig bei Betrachtung des Spektrums ist die im Vergleich zu dem freien Liganden auftretende Tieffeldverschiebung sämtlicher Protonensignale der Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})]\text{I}$, was durch den Lewis-sauren Charakter des Metallzentrums herrührt. Beispielsweise erfolgt die Resonanz des Protons H4 im Komplex bei $\delta = 8.65$ ppm, während diese im freien Liganden (300 MHz, d_6 -DMSO) bei 8.13 ppm beobachtet wird. Ansonsten ist das in Spektrum typisch für diese Substanzklasse. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, d_6 -DMSO) zeigt einen Ähnlichen Effekt, denn das Kohlenstoffatom $\text{C}_{\text{Ar-OH}}$ wird von 154.0 ppm (75 MHz, d_6 -DMSO) im freien Liganden hinzu 166.9 ppm im Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})]\text{I}$ verschoben.

5.2.3.5.2 Oxidation von Co(II) mit O₂ in Pyridin

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ und verwandte Komplexe reagieren reversibel mit Sauerstoff in Gegenwart von starken Donoren wie Pyridin. Bei Temperaturen höher als 0°C erfolgt oft die irreversible Oxidation und es werden Co(III)-Verbindungen erhalten.^[170, 171] Wenn $\text{Co}(\text{OAc})_2$ und H_2Mabhq in Pyridin gelöst werden, resultiert eine orangefarbene Lösung, indikativ für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$. Lässt man langsam Sauerstoff in die Lösung eindiffundieren, dann ist kein Farbumschlag zu beobachten. Die so behandelte Lösung wird vorsichtig mit Ether überschichtet. Nach einigen Tagen bildeten sich rotschwarze Einkristalle von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Babhq})(\text{py})(\text{OAc})]$, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Abbildung 5.104: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mabhq})(\text{py})(\text{OAc})]$.

Der Mabhq-Ligand nimmt die äquatorialen Positionen im Komplex ein und ist annähernd planar. Wird durch beide Chinolineinheiten jeweils eine Ebene aufgespannt, so stehen diese in einem Winkel von $5.7(1)^\circ$ zueinander. Die betreffenden Torsionswinkel $\text{O1-C1-C6-N1} = 1.4^\circ$ und $\text{O2-C20-C16-N2} = 0.5^\circ$ bekräftigen die Aussage. Die oktaedrische Umgebung des Co(III) -Ions wird durch einen Acetat- sowie Pyridinliganden komplettiert.

Tabelle 5.34: Ausgewählte Bindungslängen in Å und -winkel in $^\circ$ für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})(\text{py})]\text{OAc}$.

Bindung	[Å]	Bindungswinkel	[$^\circ$]
Co-O1	1.891(4)	N1-Co-O1	87.7(2)
Co-O2	1.898(4)	N1-Co-N2	92.5(2)
Co-O3	1.899(3)	N2-Co-O2	87.5(2)
Co-N1	1.866(4)	N1-Co-O2	178.8(2)
Co-N2	1.871(4)	N2-Co-O1	178.5(2)
Co-N4	1.966(4)	N4-Co-O3	175.8(2)
O1-Co-O2	92.3(2)	C9-N3-C11	126.2(4)

Die Bindungslängen liegen im typischen Bereich für Co(III)-Komplexe mit N_2O_2 -Chelatliganden. Als Vergleich wird die von *Cesari et al.*^[172] veröffentlichte Struktur $[Co^{II}(Salen)(py)]OMe$ herangezogen. Lediglich die Co-N1- und Co-N2-Bindungen sind mit 1.89 Å in dem Co(III)-Methoxykomplex etwas länger als in der hier präsentierten Struktur. Der Winkel C9-N3-C11 beträgt 126.2(4)° und ist damit um knapp 9° größer als in den Kohlenstoff-verbrückten Komplexen des Bis-(8-hydroxychinolin)-Typs. Die Achse, welche die axialen Liganden bilden, ist nicht genau lotrecht (N4-Co-O3 = 175.8 Å), was auch schon zuvor bei den diskutierten Co(II)-Strukturen gefunden wurde (vgl. $[Co^{II}(Bpphen)(py)_2]$).

Ein Ausschnitt des 1H -NMR-Spektrums (300 MHz, d_5 -Pyridin) ist in Abbildung 5.105 gezeigt. Das Verhältnis zwischen NMR-Lösungsmittel und Co(III)-Komplex macht die schlechte Löslichkeit der Verbindung offenkundig. In DMSO ist die Verbindung nur in Spuren löslich. Im Vergleich zu dem freien Liganden (300 MHz, d_6 -DMSO) sind alle Resonanzen zu höheren Feld verschoben. Das Dublett bei $\delta = 8.00$ ppm kann H4 zugeordnet werden und koppelt mit einem zweiten bei $\delta = 7.23$ ppm (H3, 9.3 Hz). Die Protonen zeigen das typische Aufspaltungsmuster (dd, t, dd) der phenolischen Untereinheit mit jeweils einer Intensität von zwei Protonen. Es wird eine Fernkopplung $^4J_{H5,H7} = 1.0$ Hz sowie zwei 3J -Kopplungen $^3J_{H5,H6} = 7.9$ Hz und $^3J_{H6,H7} = 7.7$ Hz beobachtet. Die Signale des an das Cobalt koordinierten Pyridinmoleküls werden von dem NMR-Lösungsmittel überlagert. Zudem werden noch zwei Singuletts bei $\delta = 3.67$ ppm und $\delta = 3.23$ ppm beobachtet, die der NMe-Gruppe und dem Acetatrest zugeordnet werden können.

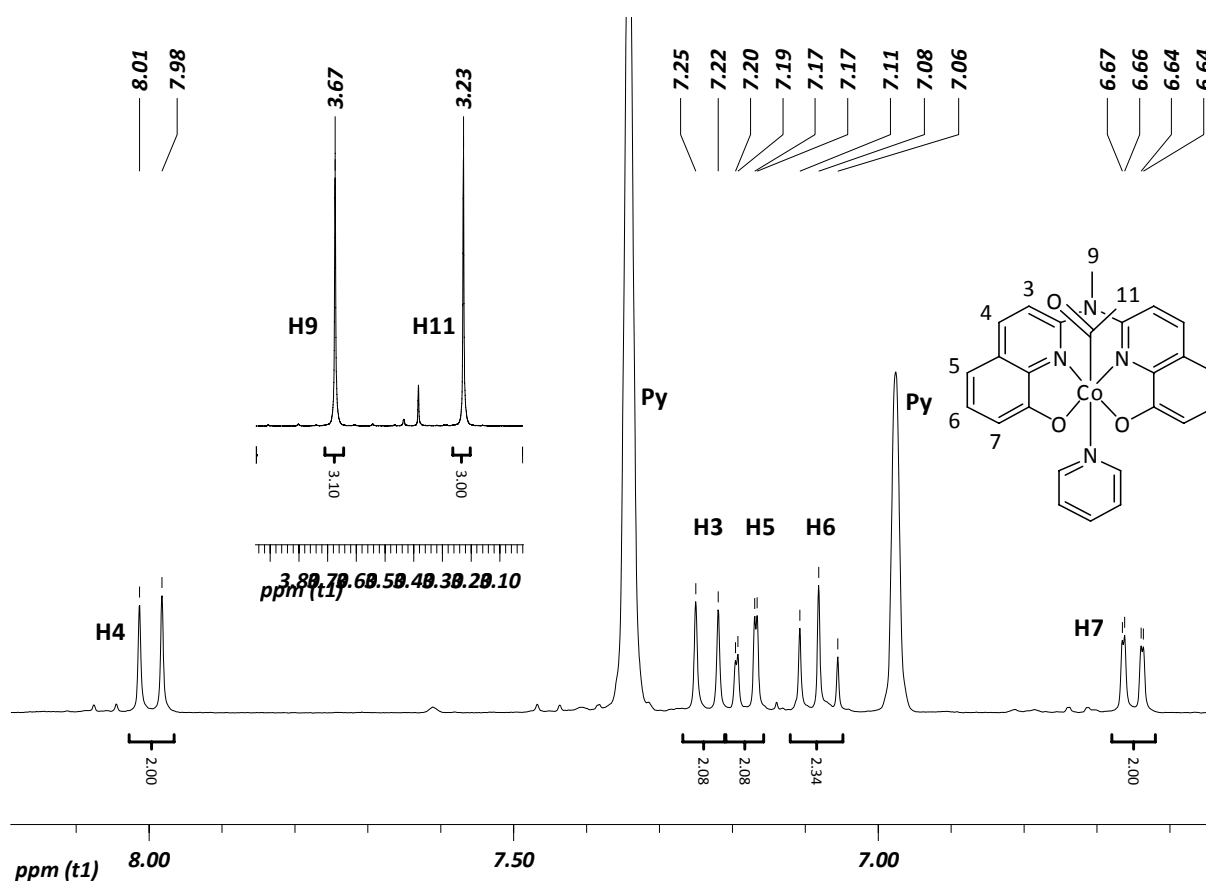


Abbildung 5.105: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (300 MHz, d_5 -Pyridin) von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})(\text{py})(\text{OAc})]$.

Das zugehörige ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Resonanz der Carbonylgruppe des Acetatrestes bei $\delta = 182.6$ ppm sowie der Methylgruppe bei $\delta = 39.8$ ppm. Zudem sind noch sieben aromatische Signale des Liganden im Bereich von $\delta = 109.6$ bis 146.2 ppm zu erkennen. Die zwei fehlenden Signale werden vermutlich, wie das komplexgebundene Pyridinmolekül von Lösungsmittelsignalen überlagert. Die Signale $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OH}$ und N-CH_3 werden bei $\delta = 169.5$ ppm und $\delta = 53.7$ ppm beobachtet.

5.2.3.5.3 Oxidation von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$

Deraeve et al.^[154] haben in ihren Arbeiten mit dem Mbhq-Liganden demonstriert, dass dieser sich in alkalischer Lösung mit Sauerstoff zu H_2Cbhq oxidieren lässt. Die eigenen Arbeiten an $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ bestätigen den sauren Charakter der Methylenprotonen. Allerdings ist das Ergebnis der Oxidation nicht das $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Cbhq})]$, sondern ein Dimer, dass durch Rekombination zweier $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ -Radikale entstanden ist (Abbildung 5.86). Die Verknüpfung beider Liganden erfolgte an dem jeweiligen Brückenkopfatom. Scheinbar wird die Reaktivität dieser Radikale durch Chelatisierung dahingehend verändert, dass diese nicht mit Sauerstoff zum carbonylverbrückten Derivat abreagieren. Da die Nickelkomplexe oxidationsempfindlich sind, lässt sich vermuten, dass dies auch für die analogen Cobalt(II)-Komplexe gelten sollte. Setzt man eine methanolische Lösung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ Luftsauerstoff aus, dann fallen nach wenigen Augenblicken schwarze Mikrokristalle aus. Die Wiederholung des Experimentes bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ liefert Kristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Den schwarzen Blättchen kann die triklone Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ zugeordnet werden. Es werden zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle festgestellt. Zudem finden sich zwei Moleküle Methanol als Kristallsolvens in der Struktur wieder. Entgegen den Erwartungen ist die gemessene Struktur nicht $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$, sondern das in Abbildung 5.106 gezeigte Dimer. Das Dimer ist zentrosymmetrisch, wobei der Inversionspunkt mittig auf der Achse liegt, die die beiden Kohlenstoffatome C10 und C10' verbindet. Der N_2O_2 -Ligand liegt in der äquatorialen Ebene. Die beiden Hydroxychinolineinheiten sind, wie in der analogen Nickelverbindung, leicht abgewinkelt. Die fünfte Koordinationsstelle wird durch ein Lösungsmittelmolekül (MeOH) besetzt. Zudem kommt es zu einer Kohlenstoffbindung zwischen C10' und Co bzw. C10 und Co'. Der Bindungsabstand beträgt $2.079(6)\text{ \AA}$, was indikativ für eine Co-C-Bindung ist.^[173]

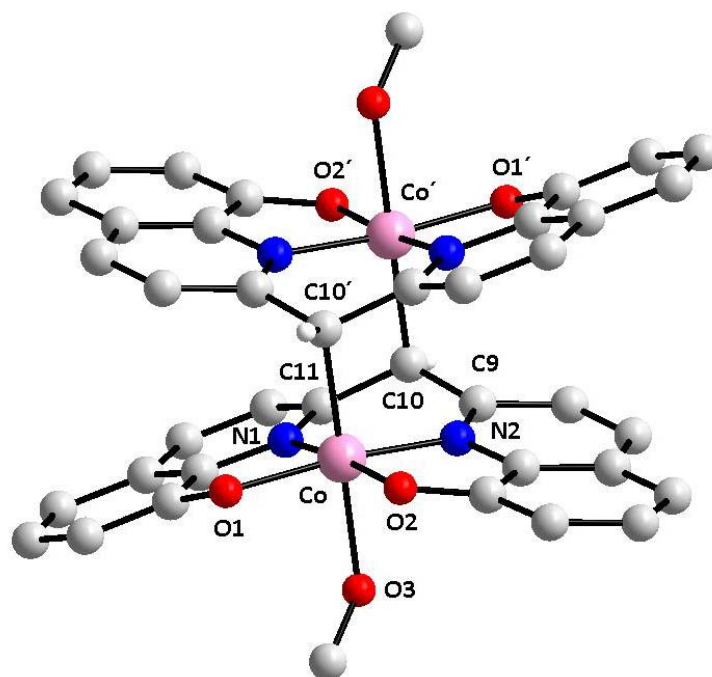


Abbildung 5.106: Molekülstruktur des Dimers $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mbhq}'')(\text{MeOH})]_2$. Die Wasserstoffatome sind alle, bis auf das an C10 gebundene, ausgespart, um eine bessere Übersicht zu gewährleisten. Auch die zwei unkoordinierten Moleküle MeOH sind nicht abgebildet.

Auch die gemessenen Bindungslängen sprechen für einen Co(III) -Komplex, da diese den Bindungen in $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mabhq})(\text{py})\text{OAc}]$ weitaus ähnlicher sind als denen in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeOH}$. Der axiale Methanolligand weist einen Co-O3 -Abstand von $2.084(4)$ Å auf.

Tabelle 5.35: Ausgewählte Bindungsabstände in Å für $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mbhq}'')(\text{MeOH})]_2$.

Bindung	[Å]	Bindung	[Å]
Co-O1	1.925(4)	Co-N1	1.893(4)
Co-O2	1.910(3)	Co-N2	1.900(5)
Co-O3	2.084(4)		

Die Bindungsabstände (Tabelle 5.36) offenbaren, dass das von den Haftatomen der Liganden aufgespannte Oktaeder nur leicht verzerrt ist. Der Unterschied zwischen den Werten der Winkel N1-Co-C11 und N2-Co-C11 beträgt 0.1° . Dies gilt auch für die anderen Winkel wie O1-Co-C11 und O2-Co-C11 .

Tabelle 5.36: Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel in ° für $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mbhq})_2](\text{MeOH})_2$.

Bindungswinkel	[°]	Bindungswinkel	[°]
O1-Co-O2	93.9(1)	C9-C10-C11	118.8(4)
N1-Co-N2	93.1(2)	O1-Co-C11	90.6(2)
O1-Co-N1	86.0(2)	N1-Co-C11	95.8(2)
O2-Co-N2	86.4(2)	O1-Co-O3	87.7(1)
O1-Co-N2	173.7(2)	N1-Co-O3	86.8(2)
O2-Co-N1	174.3(2)	N1-C11-C10-C9	39.2(7)
C11-Co-O3	176.7(2)		

Der in Abbildung 5.107 gezeigte Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (300 MHz) wurde in d_8 -THF aufgenommen und stellt wiederum ein typisches ^1H -NMR-Spektrum der hier diskutierten Verbindungsklasse dar. Im Vergleich zu $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mabhq})(\text{py})\text{OAc}]$ ist vor allem das Proton H4 zu höheren Feld hin verschoben. Die Resonanz des verbliebenen Methylenprotons ist bei $\delta = 5.89$ ppm zu erkennen. Die Löslichkeit der Substanz reichte nicht aus, um ein ^{13}C -NMR-Spektrum zu erhalten.

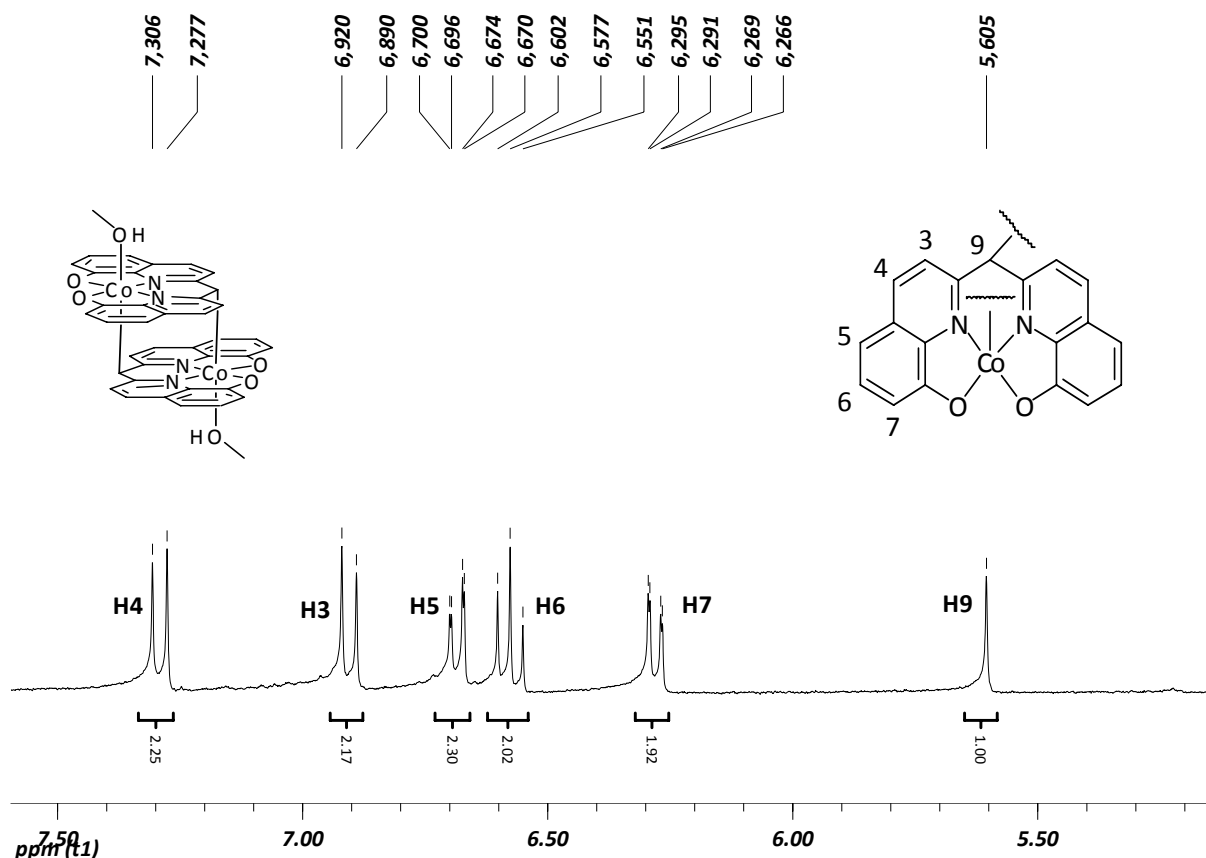


Abbildung 5.107: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrums (300 MHz, d_8 -THF) von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mbhq}'')]_2$. Die genaue Struktur der Verbindung ist in Abbildung 5.106 zu ersehen.

Werden die Kristallisationsbedingungen dahingehend geändert, dass anstelle von Methanol DMSO als Lösungsmittel verwendet wird, dann werden nicht die in Abbildung 5.106 gezeigte Co(III)-Verbindung erhalten. Einkristalle, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus einer gesättigten DMSO-Lösung isoliert werden. Die Kristalle wurden verzwilligt erhalten, so dass eine Zwillingsintegration durchgeführt wurde. Die Verbindung kristallisiert als schwarze Prismen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es werden zudem drei Moleküle DMSO als Kristallsolvens mit in die Struktur eingebaut, von denen eines eine Fehlordnung aufweist. Eine graphische Darstellung ist in Abbildung 5.108 gegeben.

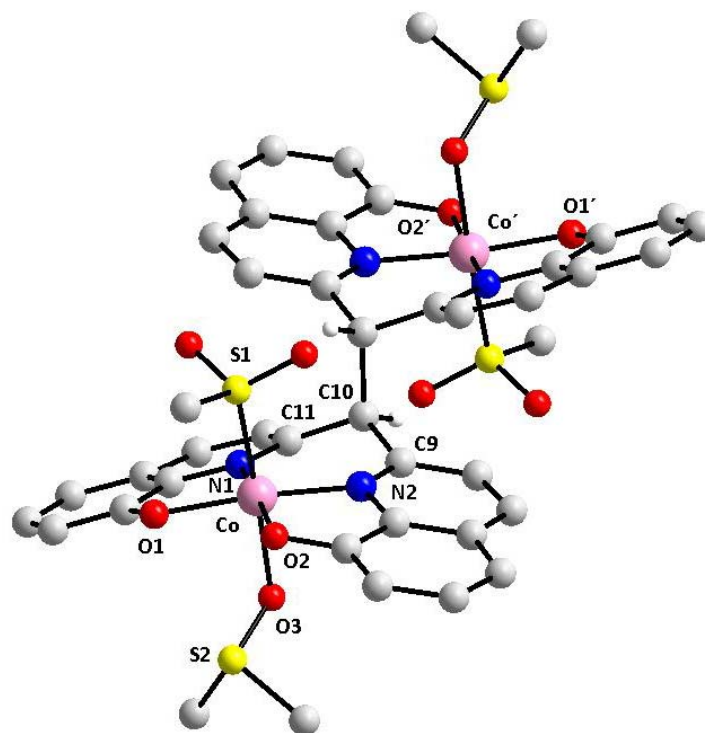


Abbildung 5.108: Molekülstruktur von $[\text{Co}_2(\text{Mbqh}')(\text{dmsO})\text{X}_2]$ mit $\text{X} = \text{MeSO}_2^-$. Die Wasserstoffatome sind alle, bis auf das an C10 gebundene, ausgespart, um eine bessere Übersicht zu gewährleisten. Auch die drei Moleküle DMSO, die als Kristallsovens in die Struktur eingebaut werden, sind nicht abgebildet.

Das Dimer ist zentrosymmetrisch, dessen Inversionspunkt sich mittig auf der Achse Co1-Co1' befindet. Das Cobalt(III)-Ion wird oktaedrisch von dem N_2O_2^- , einem DMSO-Liganden sowie von dem Anion MeSO_2^- umgeben. Der DMSO-Ligand besetzt die axiale Koordinationsstelle unterhalb des Hydroxychinolin-Liganden, während das Anion oberhalb positioniert ist. Die gemessenen Bindungsabstände zwischen dem Metallion und den Haftatomen O1, O2, N1 und N2 des Chelatliganden entsprechen denen für Co(III)-Hydroxychinolinkomplexen, wie sie auch bei $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mabhq})(\text{py})(\text{OAc})]$ und $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mbqh}')(\text{MeOH})]_2$ auftreten. Das Cobaltatom ragt um 0.091 \AA aus der Ebene heraus, die die Haftatome aufspannen. Ausgewählte Bindungslängen sind in Tabelle 5.37 zu finden.

Tabelle 5.37: Ausgewählte Bindungsabstände in Å für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})(\text{dmsO})\text{X}]_2$ mit $\text{X} = \text{MeSO}_2^-$.

Bindung	[Å]	Bindung	[Å]
Co-O1	1.906(3)	Co-N1	1.903(4)
Co-O2	1.902(3)	Co-N2	1.910(4)
Co-O3	2.047(3)	Co-S1	2.171(2)

Aufgrund der Koordination von O3 ist die Bindung S2-O3 mit 1.5232(3) Å leicht verlängert. In dem Kristallsolvens DMSO beträgt die vergleichbare Bindung 1.4733(6) Å. Die beiden S-O-Bindungen in dem S-Methylsulfinatanion betragen 1.765(6) und 1.784(6) Å, so dass diese am besten als Doppelbindungen beschrieben werden.

Die Bindungswinkel sind in Tabelle 5.38 gelistet. Diese unterscheiden sich fast gar nicht von den Werten der Verbindung $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mbhq})(\text{MeOH})]_2$, obwohl der Winkel C9-C10-C11 mit 116.0(4) Å um knapp 3° kleiner ausfällt als in der Vergleichsstruktur.

Tabelle 5.38: Ausgewählte Bindungswinkel in ° für $[\text{Co}_2(\text{Mbhq})(\text{dmsO})\text{X}_2]$ mit $\text{X} = \text{MeSO}_2^-$.

Bindungswinkel	[°]	Bindungswinkel	[°]
O1-Co-O2	93.0(2)	O1-Co-S1	88.2(1)
N1-Co-N2	93.3(2)	O2-Co-S1	89.3(1)
O1-Co-N1	86.4(2)	N1-Co-S1	96.0(1)
O2-Co-N2	86.8(2)	N2-Co-S1	97.3(1)
O1-Co-N2	174.5(2)	O1-Co-O3	89.3(1)
O2-Co-N1	174.6(2)	O2-Co-O3	89.8(1)
O3-Co-S1	177.3(2)	N1-Co-O3	84.9(1)
C9-C10-C11	116.0(4)	N2-Co-O3	85.2(1)

Die zwei Hydroxychinolineinheiten des Liganden sind auch in der aktuell diskutierten Verbindung abgewinkelt. Dies lässt sich anhand der Torsionswinkel $\text{N1-C11-C10-C9} = 40.8^\circ$ und $\text{N2-C9-C10-C11} = 41.8^\circ$ erkennen. Das wird weiterhin durch den Wert des Winkels ($29.2(9)^\circ$) bestätigt, in der die zwei Hydroxychinolinebenen zueinander stehen.

Das ^1H -NMR-Spektrum, welches von den Kristallen in d_5 -Pyridin aufgenommen wurde, ist nur bedingt interpretierbar. Es liegen mindestens zwei verschiedene Verbindungen vor. Im Gegensatz zu $[\text{Co}_2(\text{Mbhq}^{\cdot\cdot})(\text{MeOH})]_2$ wohl kann das verbliebene Methinproton der Kohlenstoffbrücke durch das Pyridin deprotoniert werden, da in dem erwarteten Bereich ($\sim \delta = 5.5$ ppm) kein Signal beobachtet wurde. Möglicherweise schließt sich eine Oxidation des Liganden mit Sauerstoff an, die in der Ausbildung einer Doppelbindung endet. Alternativ könnte auch durch Reaktion mit Luftsauerstoff eine OH-Gruppe an dem verbrückenden Kohlenstoffatom eingeführt werden.

Die Bildung der Co(III)-Verbindungen des $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mbhq})]$ ist von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig. Aus einer methanolischen Lösung wird ein stabiler Co(III)-Komplex erhalten, dessen Ligand trianionisch ist ($\text{Mabhq}^{\cdot\cdot\cdot}$, Abbildung 5.106). Vermutlich verläuft diese Reaktion über Co(III)-Superoxospezies, die in einem weiteren Schritt ein Hydroperoxidradikal abspalten. Dabei kann nach Abbildung 5.109 (rechts) ein ligandzentriertes Radikal erzeugt werden, das mit dem stabilen Co(II)-Radikal rekombiniert und schließlich die in Abbildung 5.106 gezeigte Verbindung $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mbhq}^{\cdot\cdot})(\text{MeOH})]_2$ bildet. Bisher konnte aber nicht geklärt werden, über welche Zwischenstufen die Oxidation verläuft.

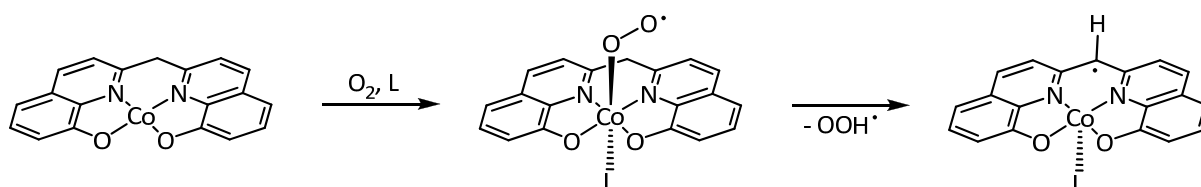
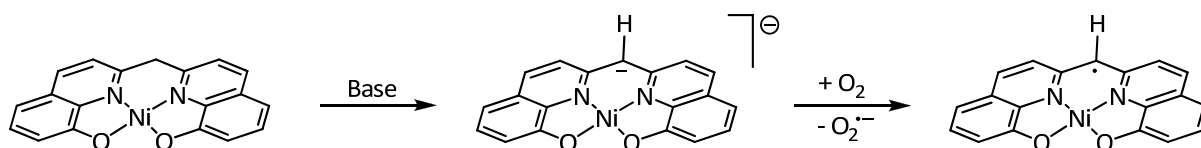


Abbildung 5.109: Plausible Zwischenstufen in der Bildung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mbhq})(\text{MeOH})]_2$ ausgehend von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ (mit $\text{L} = \text{MeOH}$).

Im Falle des $[\text{Ni}_2(\text{Mbhq})(\text{py})_2]$ muss allerdings ein anderer Mechanismus formuliert werden, da das $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ kein Sauerstoffaddukt bildet. Hier erfolgt zuerst die Abstraktion eines Protons unter basischen Bedingungen. Das Anion wird in nächsten Schritt von Luftsauerstoff zu einem ligandzentrierten Radikal oxidiert, welches zu dem in Abbildung 5.88 gezeigten Komplex $[\text{Ni}_2(\text{Mbhq}^{\cdot})(\text{py})_2]$ dimerisiert.

Abbildung 5.110: Plausible Zwischenstufen in der Bildung von $[\text{Ni}_2(\text{Mbhq}'')(\text{py})_2]$.

Falls Reaktionsprodukte im Sinne einer Hook'schen Spaltung auftreten sollten, was Co(III)- oder Ni(II)-Komplexe des Cbhq-Liganden wären, so ist dies eine nicht relevante Nebenreaktion. Abbildung 5.111 zeigt die hypothetisch ablaufende Hook'sche Spaltung anhand einer Co(III)-Spezies. Der mittlere und rechts dargestellte Komplex tragen als Zentralmetall ein Co(II)-Ion, was unter den oxidativen Bedingungen sofort zu Co(III) oxidiert wird.

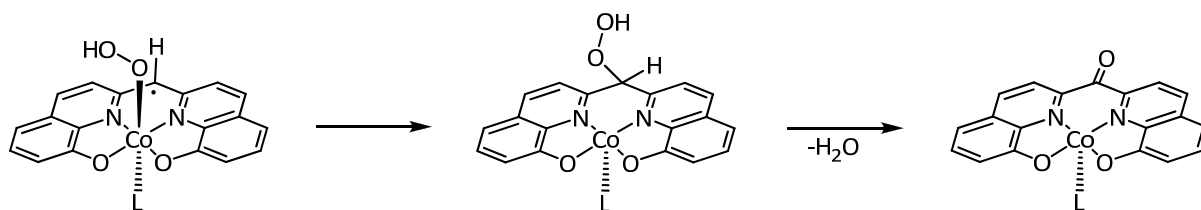


Abbildung 5.111: Erzeugung von Cbhq-Komplexen über die Hook'sche Spaltung.

Im Gegensatz zu der Oxidation von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ in Methanol wird bei Verwendung von DMSO als Lösungsmittel ein anderes Oxidationsprodukt erhalten. Es ist das zu $[\text{Ni}_2(\text{Mbhq}'')(\text{py})_2]$ analoge Cobalt(III)-Dimer $[\text{Co}_2(\text{Mbhq}'')(\text{dmsO})_2(\text{SO}_2\text{Me})_2]$ (vgl. Abbildung 5.106). Zuerst soll die Kupplung der Brückenkopfkohlenstoffatome der zwei Mbhq-Liganden betrachtet werden. Durch Reaktion eines pentakoordinierten Co(II)-DMSO-Adduktes mit molekularem Sauerstoff wird eine *end-on-peroxo*-Cobalt-Sauerstoffspezies generiert. Diese zerfällt unter irreversibler Oxidation des Cobaltions, bevor ein H-Radikal aus der Methylenbrücke des Liganden abstrahiert wird. Hierfür spricht der Abstand zwischen dem Kohlenstoffatom C10 (Abbildung 5.108) und dem chelatisierten Metall $3.314(6) \text{ \AA}$, welcher für einen intramolekularen Angriff von Sauerstoff zu groß erscheint. Auch die Dimerbildung von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ verläuft über extern angreifendes Sauerstoffmolekül, da das Nickelion nicht in der Lage ist, Sauerstoff zu absorbieren. Die Dimerbildung wird aber nur in Gegenwart

einer Base (Pyridin, DMSO) beobachtet. Zuletzt rekombinieren zwei ligandzentrierte Radikale.

Dagegen erscheint die Bildungsreaktion des Anions weitaus schwieriger zu erklären. Die Darstellung von Cobalt(III)-Komplexen, die als Gegenion das S-Methylsulfinateanion aufweisen, gelingt durch die Umsetzung von supernukleophilen Co(I)-Verbindungen mit MeSO_2Cl .^[174] Von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Salen})(\text{CH}_3)]$ ist bekannt, dass SO_2 in eine Alkyl-Cobalt-Bindung insertieren kann.^[175] Beide Reaktionen kommen in diesem Fall nicht in Frage. Auch die Arbeiten von O'Connor *et al.*^[176] können die Bildung des Anions nicht erklären. Die Gruppe untersuchte die Reaktion von $[\text{CpCo}(\text{PPh}_3)_2]$ mit Alkynylsulfoxiden. Dabei insertiert das Metall in die Schwefel-Kohlenstoff-Bindung, bevor sich die Oxidation mit Sauerstoff anschließt.

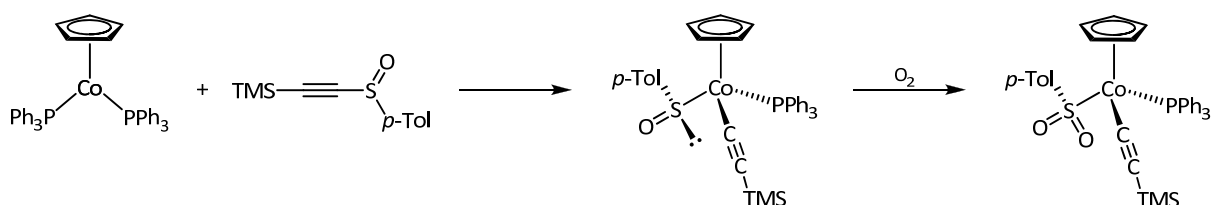


Abbildung 5.112: Schematische Synthese eines Cobaltkomplexes mit einem *p*-Tolylsulfonylanion. Die Abbildung wurde von O'Connor *et al.*^[176] übernommen.

Allerdings bleibt es im Falle des $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ äußerst fraglich, ob auch hier eine Insertion erfolgt. Viel wahrscheinlicher sind Radikalreaktionen, an denen Cobalt-Sauerstoffspezies beteiligt sind. Weil bis dato keine Reaktionsprodukte außer dem Co(III)-Komplex nachgewiesen werden konnten, bleibt die Bildung völlig im Unklaren. Ausschluss könnten eventuell Radikalfänger wie TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpyperidin-1-oxyl) geben, mit dem beispielsweise Methylradikale nachgewiesen werden können, die ursprünglich an ein DMSO-Molekül gebunden waren.

5.2.3.5.4 Kristallstruktur von $\{[Co^{III}Cbhq(OAc)]_2[Co^{II}(OAc)_2(MeOH)]\}$

Aus der Reaktion von zwei Teilen H_2Salen und drei Teilen $Co(OAc)_2$ können nach Abbildung 5.113 trinukleare Cobaltacetat-verbrückte Komplexe der Art $\{[Co^{III}Salen(OAc)]_2[Co(OAc)_2]\}$ dargestellt werden.^[59-62]

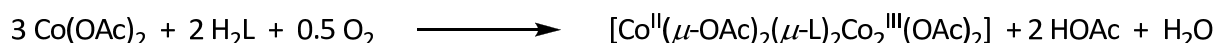


Abbildung 5.113: Darstellung der Cobaltacetat-verbrückten trinuklearen Komplexe mit $L = Salen^{2-}$ ^[59] und $Cbhq^{2-}$ (diese Arbeit).

Die in dieser Arbeit gewonnen Einkristalle von $\{[Co^{III}Cbhq(OAc)]_2[Co(OAc)_2(MeOH)_2]\}$ wurden allerdings aus der Mutterlauge einer $[Co^{II}(Cbhq)]$ -Synthese gewonnen. Folglich müssen sich in der Mutterlauge neben Spuren von $[Co^{II}(Cbhq)]$ auch noch $Co(OAc)_2$ -Reste befunden haben, aus denen sich bei Zutritt von Sauerstoff der trinukleare Komplex gebildet hat.

Es führt aber auch die gezielte Synthese nach Abbildung 5.113 zum Erfolg. Dazu wurden in den oben angegebenen Verhältnis $Cbhq$ -Ligand und $Co(OAc)_2$ in Methanol gemischt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der violette Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser sowie THF gewaschen. Die trinukleare Struktur ist in Abbildung 5.114 gezeigt. Sie kristallisiert in Form von Prismen in der monoklinen Raumgruppe $I 2/a$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

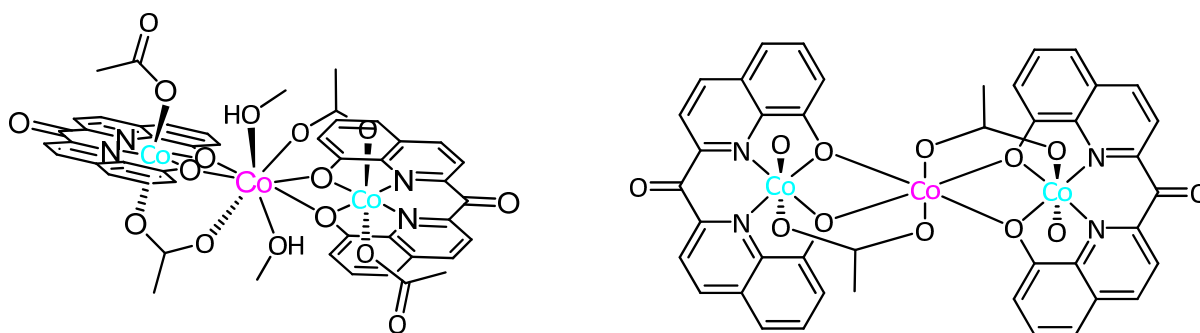


Abbildung 5.114: Strukturformel des trinuklearen Komplexes $\{[Co^{III}Cbhq(OAc)]_2[Co^{II}(OAc)_2(MeOH)_2]\}$ (links) und schematische Zeichnung (rechts).

Nach Abbildung 5.113 weist die Struktur zwei Cobaltatome in der Oxidationsstufe +3 auf, deren N_2O_2 -Chelatligand die äquatorialen Koordinationsstellen besetzt. Die oktaedrische Umgebung wird durch ein terminales sowie ein verbrückendes Acetat-Molekül komplettiert. Das dritte Cobaltatom befindet sich in der Oxidationsstufe +2 und wird von zwei Methanol- und zwei μ -Acetat-Liganden koordiniert. Zudem kommt es zu insgesamt vier Kontakten mit den benachbarten Sauerstofffunktionalitäten der zwei Cbhq-Liganden, so dass die ungewöhnlich hohe Koordinationszahl von 8 resultiert. Für Cobalt wird die Koordinationszahl 8 beispielsweise in Clustern der Zusammensetzung $[\text{Co}_6(\mu\text{-S})_8(\text{PPh}_3)_6] \times 2 \text{ PPh}_3 \times 2 \text{ C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ gefunden.^[177] Dies steht im Unterschied zu der Vergleichsstruktur $[\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Salen}(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$, dessen Co^{II} -Ion eine oktaedrische Umgebung aufweist.^[59]

Das Molekül weist eine sechszählige Drehspiegelachse S_6 auf. Wie auch im Falle von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mabhq})(\text{py})(\text{OAc})]$ ist der N_2O_2 -Ligand der hier diskutierten Struktur annähernd planar ausgerichtet. Der Schnittwinkel der beiden Ebenen, die durch die einzelnen Hydroxychinolineinheiten aufgespannt werden, beträgt $2.9(2)^\circ$. Das Co1-Atom liegt damit in der Ebene der Haftatome O1-O2-N1-N2 ($d = 0.004 \text{ \AA}$). Die beiden $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Cbhq})(\text{OAc})]$ -Einheiten sind gegeneinander um 49.3° verdreht.

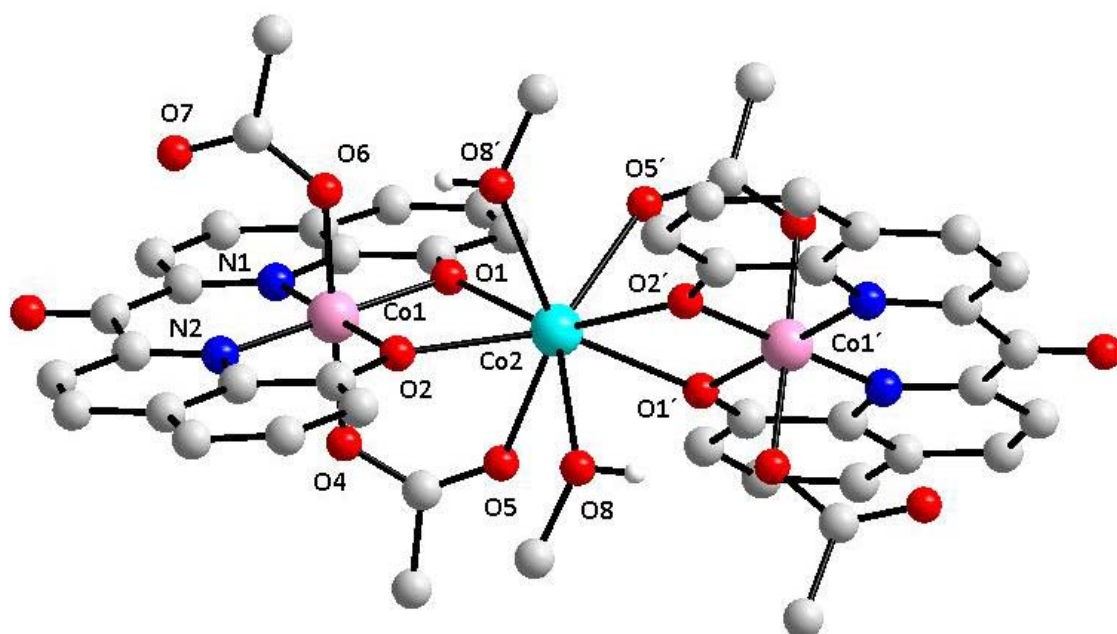


Abbildung 5.115: Molekülstruktur von $[\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Cbhq}(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2\}]$.

Des Weiteren kann der Struktur entnommen werden, dass die drei Cobaltatome nicht exakt auf einer Achse angeordnet sind. Der Winkel Co1-Co2-Co1' beträgt 171.6(2) °. Aufgrund des gemessenen Abstandes zwischen den Metallionen mit Co1-Co2 von 3.288(8) Å können Metall-Metall-Bindungen oder diverse Spinwechselwirkung zwischen den Cobaltatomen ausgeschlossen werden. Ähnliche Beobachtungen werden für die Vergleichstruktur gemacht. Der Winkel, in dem die beiden Salen-Liganden gegeneinander verdreht sind, beträgt sogar 69.554(3) Å. Die imaginäre Achse Co1-Co2-Co1' hat einen Winkel von 152.2(2) ° inne und die Abstände der Cobaltatome sind im Durchschnitt größer als 3 Å.^[59]

Die Molekülstruktur von $[\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Cbhq}(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2\}]$ in Abbildung 5.115 gezeigt. Die Bindungen der Haftatome O1, O2, N1 und N2 zu Co1 liegen im typischen Bereich für Co(III)-Hydroxychinolinkomplexe (Tabelle 5.39) und unterscheiden sich nicht wesentlich von den berichteten Werten für $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mabhq})(\text{py})(\text{OAc})]$. Die axial gebundenen Liganden weisen mit Co1-O4 = 1.926(4) und Co1-O6 = 1.920(4) Å nahezu identische Bindungslängen auf, obwohl im Komplex diese als terminaler und μ -acetato-Ligand vorliegen.

Tabelle 5.39: Ausgewählte Bindungslängen in Å für $[\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Cbhq}(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2\}]$ sowie Abgleich mit $[\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Salen}(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$ ^[59] und $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mabhq})(\text{py})(\text{OAc})]$.

Bindung	$[\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Cbhq}(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2\}]$	$[\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Salen}(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]^*^{[59]}$	$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mabhq})(\text{py})(\text{OAc})]$
Co1-O1	1.900(4)	1.913(4)	1.891(4)
Co1-O2	1.895(5)	1.892(4)	1.898(4)
Co1-O4	1.926(4)	1.900(4)	1.899(3)
Co1-O6	1.920(4)	1.903(3)	-
Co1-N1	1.873(4)	1.834(4)	1.866(4)
Co1-N2	1.889(6)	1.877(5)	1.871(4)
Co2-O1/O2	2.383(4)	2.129(3)	-
Co2-O5	2.391(4)	2.038(3)	-
Co2-O8	2.500(6)	-	-

* Die Werte von $[\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Salen}(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$ wurden gemittelt.

Dagegen sind die Bindungsabstände Co2-O1/O2 und Co2-O5 um knapp 0.2 Å länger als in der von *Chattopadhyay*^[59] publizierten Salen-Verbindung. Dies ist aber nicht verwunderlich, da die hier diskutierte Verbindung von acht Liganden umgeben ist. Der Abstand zwischen Co2 und O8 ist mit 2.500(6) Å sogar um 0.5 Å länger als in $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mbhq})_2(\text{MeOH})_2]$. Offenbar sind die Methanolliganden nur sehr schwach gebunden.

Tabelle 5.40: Ausgewählte Bindungswinkel in ° für $[\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Cbhq}(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2\}]$.

Bindungswinkel	[°]	Bindungswinkel	[°]
O1-Co1-O2	90.8(2)	O2-Co1-O6	87.4(2)
N1-Co1-N2	96.3(2)	O4-Co1-O6	178.4(2)
O1-Co1-N1	86.4(2)	Co1-O1-Co2	99.7(2)
O2-Co1-N2	86.6(2)	Co1-O2-Co2	99.9(2)
O1-Co1-N2	177.1(2)	O1-Co2-O1'	113.3(1)
O2-Co1-N1	177.0(2)	O2-Co2-O2'	124.3(1)
O1-Co1-O4	92.5(2)	O5-Co2-O5'	121.5(1)
O1-Co1-O6	178.4(4)	O8-Co2-O8'	112.0(2)
O2-Co1-O4	91.2(2)		

Die beobachteten Bindungswinkel, die mit Co1 bzw. Co1' gebildet werden liegen in den üblichen Rahmen für diese Art von Komplexen (vgl. zuvor berichtete Strukturen). Die Winkel Co1-O1-Co2 und Co1-O2-Co2 betragen 99.7 bzw. 99.2° und entsprechen damit den berichteten Bindungswinkeln für $[\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Salen}(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}(\text{OAc})_2\}]$,^[59] die von 99.0(2) bis 99.5(2) ° variieren. Damit kann auch eine Gemischtvalenzverbindung der Klasse I nach *Robin* und *Day* mit vollständig lokalisierten Elektronen an Co(II) und Co(III) zwischen den nicht colinearen $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O-Co}^{\text{II}}$ -Fragmenten ausgeschlossen werden.^[59]

5.2.4 Zusammenfassung

Das chemische Verhalten der Cobaltkomplexe auf Basis der Bis-(8hydroxychinolin)-Liganden ähnelt in vielen Punkten der des $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$. Die $\text{Co}(\text{II})$ -Komplexe sind oxidationsempfindlich und reagieren, wie im Falle von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$,^[169, 178] mit elementarem Iod oder Sauerstoff unter Bildung von $\text{Co}(\text{III})$ -Komplexen. Diese sind von diamagnetischer Natur und bilden bereitwillig oktaedrische $\text{Co}(\text{III})$ -Verbindungen. Zudem können auch dreikernige, gemischtvalente Cobalt(II)acetat-verbrückte Komplexe der Art $[\{\text{Co}^{\text{III}}\text{L}(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{MeOH})\}]$ (mit $\text{L} = \text{Salen}$,^[59] Cbhq) erhalten werden, wenn drei Teile Ligand mit zwei Teilen $\text{Co}(\text{II})$ acetat zur Reaktion gebracht werden.

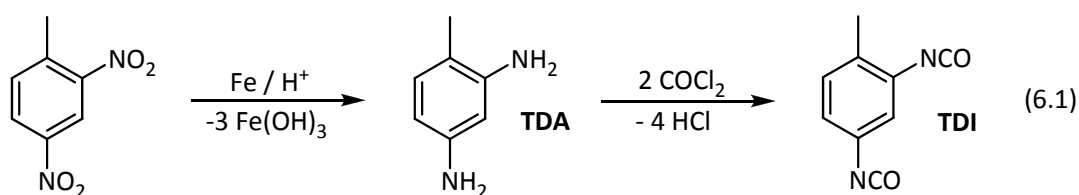
Anhand der Kristallstrukturen konnte gezeigt werden, dass pentakoordinierte Aqua- bzw. Pyridinaddukte der $\text{Co}(\text{II})$ -Verbindungen mit den Bis-(8hydroxychinolin)-Liganden gebildet werden. In der Regel sind die axialen Liganden sehr schwach gebunden, wie es für ein $d^7\text{-Co}^{2+}\text{-low-spin}$ -Komplex infolge der Jahn-Teller-Verzerrung erwartet wird. *Hitchmann*^[168] konnte am Beispiel von $\text{Co}(\text{II})\text{Salen}$ - und Salophenderivaten zeigen, dass die Beteiligung von *high-spin*-Zuständen diskutiert werden kann, je weiter das Cobaltatom aus der imaginären Ebene der Haftatome des N_2O_2 -Liganden bei fünffacher Koordination des Metalles herausragt. Als Exempel wird die literaturbekannte Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(3\text{-OMe-Salen})(\text{H}_2\text{O})]$ angeführt, in der das Cobaltatom um 0.43 Å aus der Ebene, die die Haftatome des N_2O_2 -Liganden aufspannen, herausragt und ein $\text{Co}(\text{II})$ -Ion mit $S = 3/2$ aufweist. In Anlehnung an *Kennedy* kann daher für $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})]$ (0.419 Å), $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Nbhq})(\text{H}_2\text{O})]$ (0.419 Å) und $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})(\text{py})]$ (0.451 Å) ebenfalls ein $d^7\text{-high-spin}$ konfiguriertes Cobaltatom vermutet werden. Dies wird durch die EPR-Spektroskopie sowie durch die beobachteten Bindungslängen, die zwischen Cobalt und den Haftatome des N_2O_2 -Liganden ausgebildet werden, gestützt. Die Co-O wie auch Co-N-Bindungen liegen im Mittel um 2 Å und sind damit um knapp 0.2 Å länger als in $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$.^[72] Im *high-spin* Fall würde das zusätzlich in den e_g -Orbitalen untergebrachte Elektron direkt auf die Haftatome des N_2O_2 -Liganden zeigen und damit zu längeren Bindungen führen.

Eine weitere bekannte Eigenschaft der Cobalt-Schiff-Basenverbindungen ist die Ausbildung von Dimeren, in denen μ -Phenolatoverbrückungen zwischen benachbarten Komplexmolekülen beobachtet werden.^[179] Dieses Verhalten kann auch bei $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})]$ beobachtet werden, wenn die Kristallisation aus DMF erfolgt.

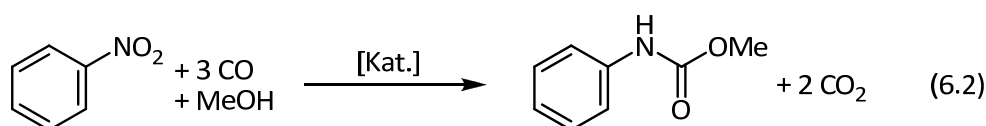
Ein besonders interessantes Verhalten zeigt der Komplex $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$. Nicht nur dessen Metall, sondern auch der Ligand ist oxidationsempfindlich. Abhängig von dem gewählten Lösungsmittel werden in Gegenwart von molekularem Sauerstoff unterschiedliche Co(III)-Verbindungen erhalten. Die Oxidation in Methanol liefert Dimere, die eine Co-C-Bindung aufweisen. Formal gesehen, wurde hier ein Methylenproton der CH_2 -Brücke gegen ein Cobaltatom ausgetauscht. Wird dagegen die Oxidation in DMSO vollzogen, so kommt es an derselben Stelle des Liganden zu einer C-C-Knüpfung mit einem weiteren Komplex. Als Gegenion wird, wohl durch eine cobaltvermittelte Oxidation des DMSO, ein S-Methylsulfinatoanion erzeugt. In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die hier vorgestellten Komplexe sich kaum in der Reaktivität der vergleichbaren Schiff-Basenkomplexen unterscheiden, obwohl diese *high-spin*-Komplexe darstellen.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Polyurethane werden u. a. aus Diisocyanaten und Diolen hergestellt. Ein technisch relevantes Diisocyanat ist das TDI. Die kommerzielle Synthese beruht auf der Reduktion des 2,4-Dinitrotoluols zu 2,4-Diaminotoluol, das anschließend mit Phosgen umgesetzt wird (Gleichung 6.1).

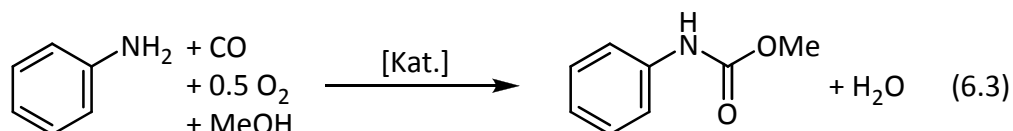


Zu den Nachteilen dieser Reaktionsführung gehören die Generierung bzw. Verwendung von toxischen Reaktanden. Es fallen zudem pro Mol TDI vier Mol HCl-Gas an, das entsorgt oder in gekoppelten Verfahren relativ aufwändig weiter verwendet werden muss. In alternativen Verfahren, wie der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol, wird zur Gewinnung von Isocyanaten CO als Reaktand eingesetzt und als Nebenprodukt CO₂ erhalten. Bei Einsatz von Methanol als Lösungsmittel werden an Stelle der Isocyanate Carbamate erhalten (Gleichung 6.2).



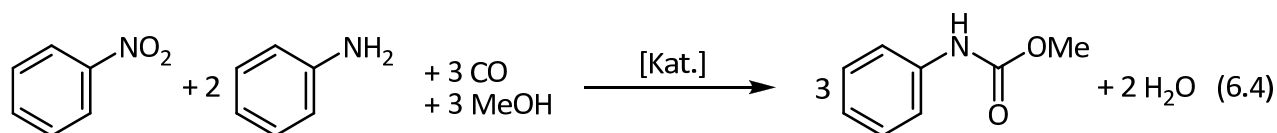
Durch Thermolyse lassen sich die Carbamate wiederum in Isocyanate überführen. Die reduktive Carbonylierung von Nitroaromaten erfüllt zwar das Konzept der Nachhaltigkeit, ist aber wegen der Verwendung von Edelmetallkatalysatoren, z. B. Palladiumkatalysatoren zur Zeit ökonomisch wohl etablierten Phosgenverfahren nicht gewachsen. Dies könnte sich ändern, falls preisgünstige Katalysatoren der 3d-Metalle zur Verfügung stünden.

Neben der reduktiven Carbonylierung von Nitroaromaten hat sich die oxidative Carbonylierung von Anilin als ein weiteres Verfahren zur Gewinnung von Carbamaten etabliert. Hierbei wird Anilin in Gegenwart von Sauerstoff als Oxidationsmittel carbonyliert und Wasser als Nebenprodukt erzeugt (Gleichung 6.3).



Im Gegensatz zu der reduktiven Carbonylierung wurden in der oxidativen Carbonylierung bereits Co(II)-Komplexe wie das $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ (siehe Abbildung 6.5 für Strukturformel) erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt.

Ein drittes Verfahren zur Gewinnung von Carbamaten stellt die so genannte Redoxcarbonylierung (Gleichung 6.4) dar. Sie ist aufgrund der eingesetzten Edukte und der erhaltenen Produkte zwischen der reduktiven (Gleichung 6.2) und der oxidativen Carbonylierung (Gleichung 6.3) anzusiedeln.

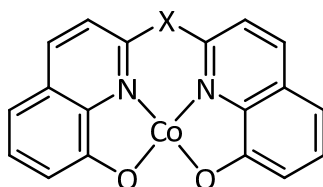


Im Vergleich zu der reduktiven Carbonylierung von Nitrobenzol dient hier das eingesetzte Anilin als Reduktionsmittel, so dass CO nur noch als C₁-Baustein verwendet wird.

Untersuchungen in der eigenen Arbeitsgruppe haben ergeben, dass sich Co(II)-Schiff-Basenkomplexe mit $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Liganden als Katalysatoren in allen drei Reaktionen einsetzen lassen. Sie bieten vor allem preisliche Vorteile gegenüber den aus der Literatur bekannten Edelmetallkatalysatoren.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuartiger Co(II)-Komplexe mit vierzähligen $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Chelatliganden. Dabei lag ein besonderer Fokus auf den Bis-(8-hydroxychinolin)-Liganden bzw. -Komplexen, die in Abbildung 6.1 gezeigt sind. Die

Arbeiten stellen eine Weiterführung der eigenen Diplomarbeit sowie der Diplomarbeit von C. Brinkmann dar.



mit X = CH₂ Mbhq, N-C₄H₉ Babhq, N-CH₃ Mabhq,
NH Abhq, S Tbhq, CO Cbhq, Nbhq C(*n*-Bu)₂

Abbildung 6.1: Erstmals synthetisierte Bis-(8-hydroxychinolin)-Komplexe des Cobalts.

Die Co(II)-Komplexe wurden mittels EPR-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, SQUID- und CV-Messungen untersucht. Es konnte von fast allen in Abbildung 6.1 gelisteten Co(II)-Verbindungen die Struktur durch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen aufgeklärt werden. Exemplarisch hierfür ist die Molekülstruktur des [Co^{II}(Tbhq)(py)] abgebildet (Abbildung 6.2).

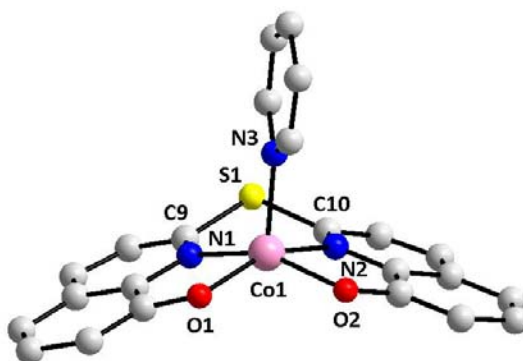


Abbildung 6.2: Molekülstruktur des Pyridinadduktes [Co^{II}(Tbhq)(py)].

Im Gegensatz zu [Co^{II}(Salen)] sind die Co(II)-Komplexe aus Abbildung 6.1 allerdings nicht d⁷-*low-spin* konfiguriert ($S = 1/2$), sondern liegen als *high-spin*-Verbindungen ($S = 3/2$) vor. Die im Liganden implementierte Pyridineinheit erzeugt kein starkes Ligandenfeld, so dass keine große Aufspaltung der d-Orbitale resultiert. Dies wurde mittels EPR-Spektroskopie und SQUID-Messungen bestätigt.

Des Weiteren wurden neuartige redoxaktive Schiff-Basenliganden auf Naturstoffbasis entwickelt. Ausgehend vom Juglon (Abbildung 6.3), das der Walnussbaum über seine Wurzeln abgibt, um die Wurzelbildung anderer Pflanzen zu behindern, sollte mittels doppelter Kondensationsreaktion mit 1,2-Phenylendiamin das H₂Juglophen aufgebaut werden. Da diese Synthese nicht erfolgreich war, wurde ein neues synthetisches Protokoll erarbeitet.

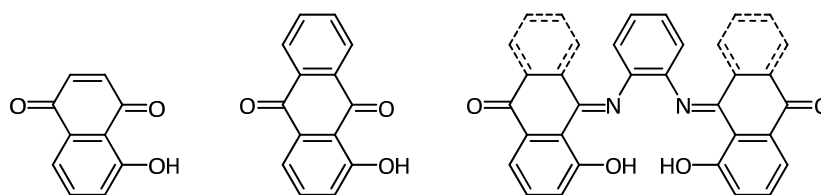


Abbildung 6.3: Valenzstrichformel von Juglon (links), 1-Hydroxyanthrachinon (mitte) und der daraus abgeleiteten Liganden H₂Juglophen bzw. H₂Anthraphen (rechts).

Eine Weiterentwicklung des Konzeptes stellt das H₂Anthraphen dar, da H₂Juglophen nicht in Reinform isoliert werden konnte bzw. die Umsetzungen des H₂Juglophens mit M^{II}(OAc)₂ (M = Co, Zn) erfolglos blieben. Von diesem Chelatliganden konnten die Komplexe mit Cobalt, Nickel und Kupfer erhalten werden.

Insgesamt wurden in dieser Arbeit wurden 5 neue Liganden, 45 literaturbekannte und 18 erstmalig synthetisierte Komplexe beschrieben. Sie wurden als Katalysatoren in der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol bzw. oxidativen Carbonylierung von Anilin evaluiert.

Mit den besten Katalysatoren werden in der oxidativen Carbonylierung von Anilin (Gleichung 6.3) vollständige Umsätze und Selektivitäten über 90 % erhalten (Tabelle 6.1). Hierbei konnte auf den Einsatz von halogenidhaltigen Promotoren, die wegen der Korrosion der Edelstahlreaktoren vermieden werden sollte, verzichtet werden. Es wurden erstmalig die Komplexe [Co^{II}(Sap)] und [Co^{II}(Abp)] in dieser Katalyse eingesetzt. Somit konnte neben den N₂O₂-Chelatliganden eine weitere Ligandklasse erschlossen werden.

6. ZUSAMMENFASSUNG

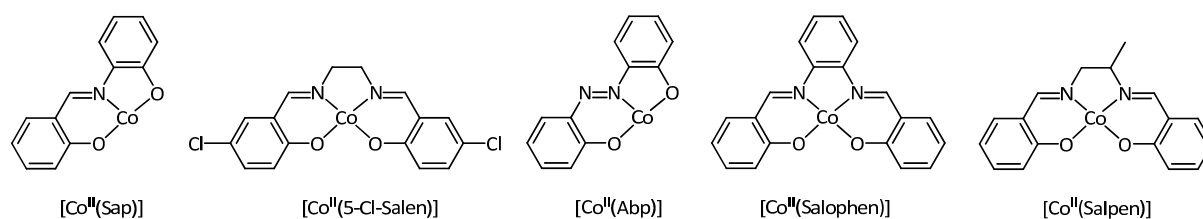


Abbildung 6.4: Erläuterung zu Tabelle 6.1.

Tabelle 6.1: Die aktivsten Cobaltkatalysatoren der oxidativen Carbonylierung von Anilin bei 2 Mol%.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]_4$	100	98	98
2	$[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-Cl-Salen})]$	100	93	93
3	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})]$	100	93	93
4	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$	100	91	91
5	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salpen})]$	92	95	87
6	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$	100	83	83
7	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$	95	73	69

Reaktionsbedingungen: $T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 36\text{ bar CO}$, 4 bar O_2 , $t = 3\text{ h}$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{AN}} = 1:50$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 29:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin.

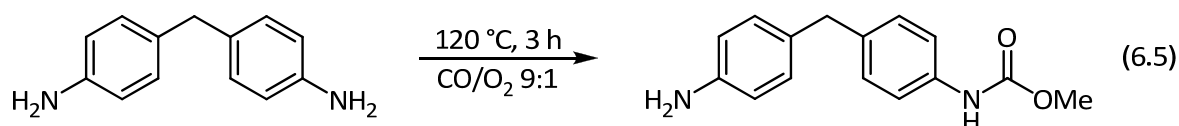
Die Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel stellt jedoch hohe Anforderungen in Bezug auf die Oxidationsresistenz der Liganden. Eine Möglichkeit, die Liganden im Katalysator vor oxidativem Abbau zu schützen, besteht in ihrer Derivatisierung, die entweder an der Diamin- (vgl. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salpen})]$) oder der Salicylaldehydeinheit (vgl. $[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-Cl-Salen})]$) erfolgte. Die extrem hohe Aktivität des $[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-Cl-Salen})]$ zeigt sich besonders bei Anwendung von geringeren Mengen (0.5 Mol%) des Katalysators (siehe Kapitel 4.3.10). Dieses Ergebnis könnte mit der Stabilisierung von ligandenzentrierten Radikalen erklärt werden, die möglicherweise während der Carbonylierungsreaktion auftreten. Falls diese mit Disauerstoff rekombinieren wäre der Abbau des Liganden vorprogrammiert.

Ein weiterer Schwachpunkt der Schiff-Basenkatalysatoren ist deren Hydrolyseanfälligkeit, die jedoch durch Substitution des Azomethinprotons gegen eine Methylgruppe entscheidend gesteigert werden konnte (siehe Kapitel 4.3.9). Alternativ bietet sich die Verwendung der

Co(II)-Komplexe auf Basis der Bis-(8-hydroxychinolin)-Liganden an, da die Azomethineinheit Teil eines aromatischen Systems ist und somit nicht mehr hydrolysiert werden kann.

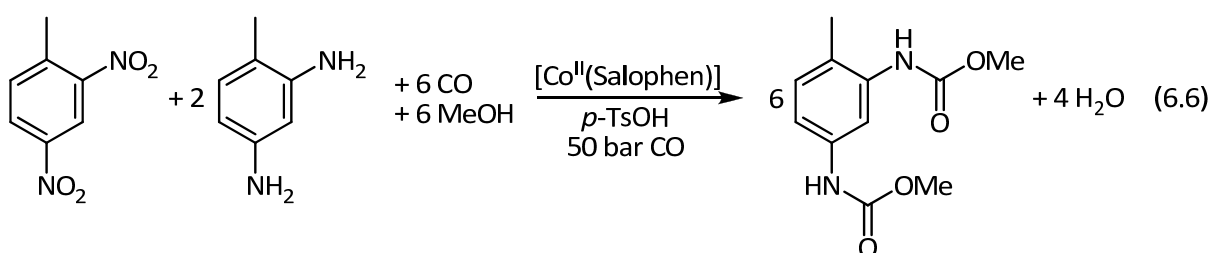
Insgesamt konnten wesentlich aktivere Katalysatoren in der oxidativen Carbonylierung von Anilin – bezogen auf die Referenzverbindung $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ – etabliert werden, wobei auf den Einsatz von halogenidhaltigen Promotoren gänzlich verzichtet wurde. Mit den aktivsten Katalysatoren kommt die problematische Hintergrundreaktion, die Autoxidation von Anilin durch O_2 nicht zum Zuge.

Eine Herausforderung in dieser Katalyse bleibt aber die Übertragung der Ergebnisse, die mit Anilin als Substrat erreicht werden, auf technisch relevante wie MDA. Das difunktionelle Amin kann unter den gegebenen Bedingungen (siehe Gleichung 6.5) in das Mono-, nicht aber in das Biscarbamat überführt werden. Bei vollständigem Umsatz des MDA werden 90 % des Monocarbamats erhalten.

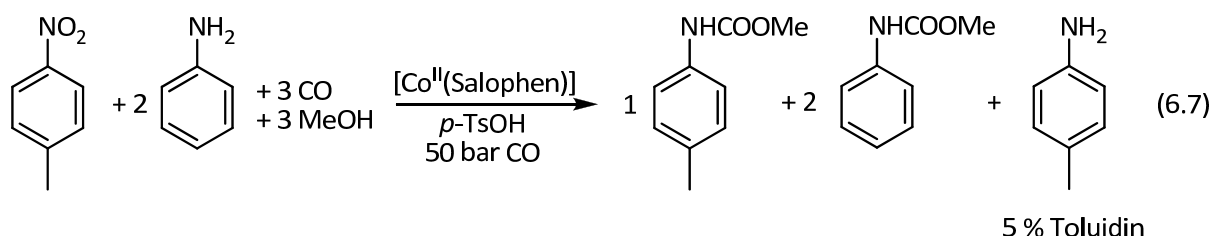


Das weitaus oxidationsempfindlichere TDA wird unter den Bedingungen aus Gleichung 6.5 bzw. Tabelle 6.1 nicht carbonyliert, sondern mit Sauerstoff zu polymeren Verbindungen umgesetzt.

Abhilfe für dieses Problem kann die Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol schaffen. Wenn an Stelle des Sauerstoffs der entsprechende Nitroaromat als Oxidationsmittel verwendet wird, dann können bei vollständigem Umsatz 93 % des Biscarbamates erhalten werden (Gleichung 6.6).



Neben dem Katalysator wird zusätzlich ein saurer Cokatalysator benötigt, dessen Aufgabe in der Protonierung des Nitrobenzols besteht, um dessen Reduktion zu erleichtern. Aus Kostengründen hat sich vor allem die *p*-Toluolsulfonsäure (*p*-TsOH) bewährt. Ähnlich gute bzw. noch bessere Ergebnisse lassen sich mit perfluorierten Carbon- (Trifluoressigsäure) oder Sulfonsäuren (Trifluormethan- oder Nonafluorbutansulfonsäure) erzielen. Des Weiteren hat sich herausgestellt, dass die Reaktionsrate abhängig von dem Prozentsatz an zugesetztem Anilin ist. Das optimale Verhältnis beträgt $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$. Durch Kreuzungsexperimente mit *p*-Nitrotoluol als Startmaterial (Gleichung 7.3) konnte gezeigt werden, dass sich nach Abbruch der Reaktion zwei verschiedene Carbamate sowie 5 % Toluidin in der Reaktionsmischung befinden.



Das Toluidin ist unzweifelhaft das Produkt der Reduktion des *p*-Nitrotoluols. Aufgrund dieser Beobachtung ist Anilin als ein Intermediat der Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol anzusehen.

Die besten Ergebnisse der cobaltvermittelten Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Eintrag 5 zeigt, dass auch Co(III)-Verbindungen als Katalysatoren eingesetzt werden können und lässt vermuten, dass diese am Katalysezyklus teilnehmen.

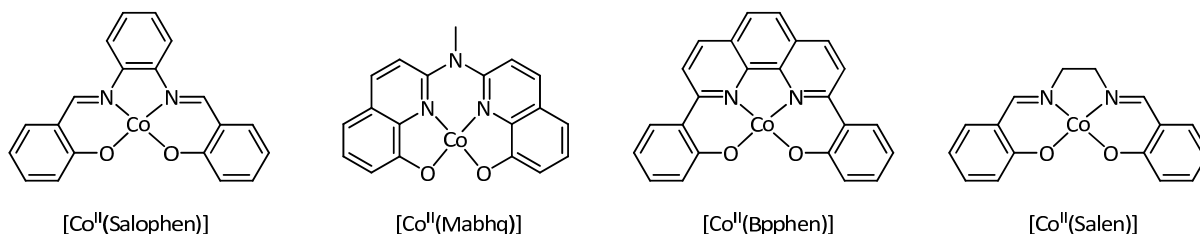


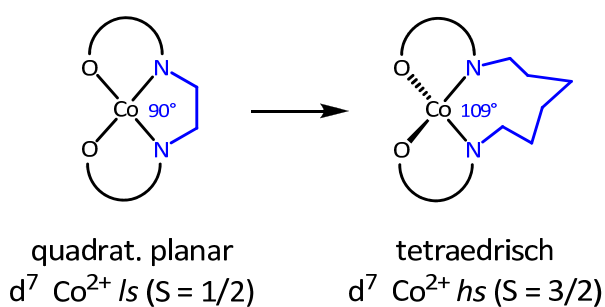
Abbildung 6.5: Erläuterung zu Tabelle 6.2.

Tabelle 6.2: Die aktivsten Katalysatoren der Redoxcarbonylierung bei 2 Mol% Kat.-Konzentration.

Eintrag	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität MPC [%]	Ausbeute MPC [%]
1	[Co ^{II} (Salophen)]	100	91	91
2	[Co ^{II} (Mabhq)]	87	95	83
3	[Co ^{II} (Bpphen)]	73	89	65
4	[Co ^{II} (Salen)]	95	73	69
5	[Co ^{III} (Salen)]OAc	93	73	68

Reaktionsbedingungen: T = 170 °C, p = 50 bar CO, t = 7 h, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB}} = 1:50$, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{NB+AN}} = 1:150$, $n_{\text{AN}}/n_{\text{NB}} = 2:1$, Cokatalysator = p-Toluolsulfonsäure, $n_{\text{Kat}}/n_{\text{Cokat}} = 1:1$, $n_{\text{MeOH}}/n_{\text{NB}} = 25:1$. Umsatz, Selektivität und Ausbeute beziehen sich auf eingesetztes Anilin und Nitrobenzol.

Anhand der Tabelle 6.2 ist ersichtlich, dass quadratisch planare Komplexe mit einem äquatorialen $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ -Liganden die bevorzugten Katalysatoren der Redoxcarbonylierung sind. Eine unabhängige Testreihe bezüglich der sterischen Konfiguration der Komplexe bestätigt diese Aussage. Der Übergang von der quadratisch planaren Konfiguration hin zu der tetraedrischen (Abbildung 6.6) bewirkt einen massiven Rückgang der katalytischen Aktivität der Co(II)-Schiff-Basenkomplexe (Kapitel 3.4.6). Dieser Zusammenhang wird auch für die cobaltvermittelte oxidative Carbonylierung von Anilin gefunden (4.3.7).

**Abbildung 6.6:** Die Konfiguration der Co(II)-Schiff-Basenkomplexe (links: quadrat. planar; rechts: tetraedr.).

Durch Vorarbeiten in der eigenen Gruppe war [Co^{II}(Salophen)] schon als Katalysator der reduktiven Carbonylierung bekannt. Im Laufe dieser Arbeit konnten weitere aktive Katalysatoren, z. B. [Co^{II}(Bpphen)] oder [Co^{II}(Mabhq)], vorgestellt werden, die sich jedoch durch bessere Standzeiten auszeichnen. Des Weiteren konnte die Abhängigkeit der

Katalysatoraktivität von der sterischen Konfiguration der Co(II)-Verbindungen dargelegt werden. Die Co(II)-Katalysatoren sind in der Lage, auch difunktionelle Startmaterialien erfolgreich in die entsprechenden Biscarbamate zu überführen (Gleichung 6.6), ohne dass dabei halogenidhaltige Promotoren verwendet werden müssen.

Die vorgestellten Ergebnisse sind ein wichtiger Beitrag für die Entwicklung nachhaltiger Produktionsverfahren für Urethane, die Rohstoffbasis für Polyurethane.

7 EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Reaktionen, sofern nötig, wurden unter sauerstoff- und wasserfreier Atmosphäre mittels Schlenkrohr-Technik unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Glasgeräte wurden im Vakuum ausgeheizt und mit Schutzgas befüllt. Das verwendete Argon wurde vorher über eine mit P_4O_{10} -Granulat befüllte Säule geleitet.

Kalibrationsstandards für die quantitative Gaschromatographie sowie die Ansätze für die Autoklavenreaktionen wurden auf einer Analysenwaage MC1 Analytik AC 210 P der Firma *Satorius* abgewogen. Weitere Verdünnungsschritte wurden mit einer variablen *Eppendorf* Einkanal Pipette (*Reference*® 1000 µl) durchgeführt.

7.2 Chemikalien

Die eingesetzten Edukte und Reagenzien wurden, sofern kommerziell erhältlich, von den Firmen *ABCR*, *Acros*, *Fluka*, *Merck* oder *Sigma-Aldrich* erworben. Empfindliche Substanzen wurden in einer Glove-Box (Typ MB150 B G-I, *Fa. Braun*, Lab Master 130, *Fa. Braun*) gelagert und gehandhabt. Die Reinigung von Lösungsmitteln erfolgte nach Standardmethoden.^[180] Folgende Chemikalien wurden freundlicherweise von *Frau Dipl.-Chem. J. Janikowski* zur Verfügung gestellt: *N*-Benzylidenanilin.

Die folgenden Chemikalien wurden freundlicherweise von *Herrn Dipl.-Chem. Marcus Harrer* zur Verfügung gestellt: 5-CF₃-Salicylaldehyd, [Co^{II}(5-CF₃-Salen)] und [Co^{II}(Sal-4,5-dimethyl-phen)].^[11] Weitere Chemikalien wurden freundlicherweise von *Frau Dipl.-Chem. Christine Brinkmann* zur Verfügung gestellt: H₂Abhq, [Co^{II}(Abhq)] und [Co^{II}(Tbhq)].^[82]

Folgenden Chemikalien wurden von der Firma *Sigma-Aldrich* bezogen: H_2Abp , $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salpyln})]$ 5-F-, 5-Cl-, 3,5-Cl-, 5-Br-, 3,5-*t*Bu-Salicylaldehyd bzw. H_2Bamhq und H_2Babhq von der Firma *Fluka*.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden, soweit nicht anders angegeben, durch Destillation gereinigt. Die Lösungsmittel für Reaktionen unter Inertgasatmosphäre wurden nach den üblichen Methoden getrocknet.^[180] Die vorgetrockneten Lösungsmittel wurden in Absorptionssäulen über Aluminiumoxid/Molsieb 3Å/R3-116-Kat. (*BASF*) gelagert.

7.3 Analytik

7.3.1 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden im jeweils angegebenen Lösungsmittel bei RT aufgenommen. Dabei kamen Geräte der *Fa. Bruker* zum Einsatz: ARX 300 (^1H -Resonanzfrequenz: 300 MHz, ^{13}C -Resonanzfrequenz: 75.5 MHz, ^{31}P -Resonanzfrequenz: 121.5 MHz), DRX 400 (^1H -Resonanzfrequenz: 400 MHz, ^{13}C -Resonanzfrequenz: 100 MHz) und DRX 500 (^1H -Resonanzfrequenz: 500 MHz, ^{13}C -Resonanzfrequenz: 125 MHz). Spektren am DRX 400 und DRX 500 sowie Spektren von paramagnetischen Substanzen wurden von Mitarbeitern der NMR-Abteilung der Philipps-Universität Marburg aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind in ppm auf der δ -Skala angegeben. Die Angabe der chemischen Verschiebungen für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren erfolgt relativ zu Tetramethylsilan. Dabei wurde auf die Restprotonen- bzw. Lösungsmittelsignale der entsprechenden deuterierten Lösungsmittel kalibriert.^[181] Multiplizitäten werden mit s (Singulett), d (Dublett), dd (Doppeldublett), ddd (Doppel-doppeldublett), t (Triplett), q (Quartett) und m (Multiplett) sowie deren Kombinationen gekennzeichnet. Verbreiterte Signale werden mit br abgekürzt. Die Daten für ^{13}C - und ^{31}P -Kerne wurden mittels Protonen-Breitband-Entkopplung erhalten. Eine Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale erfolgte mit Hilfe von 2D-Experimenten (COSY-,

HMBC-, HMQC-Spektren). Die Angabe von Kopplungskonstanten über n Bindungen zwischen den Kernen A und B erfolgt in der Form $J = x$ Hz.

7.3.2 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden in der zentralen Serviceabteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg gemessen. Elektronenstoß-Ionisationsspektren (EI) wurden auf einem MAT95 (*Fa. Finnigan*) oder einem CH7 (*Fa. Finnigan*) aufgenommen (70 eV). Elektrospray-Ionisationsspektren (ESI) und APCI-Spektren wurden im angegebenen Lösungsmittel auf einem Finnigan LTQ-FT oder einem QStarPulsar i aufgezeichnet. MALDI-TOF-Spektren wurden an einem *Bruker* Biflex III ohne die Verwendung einer Matrix aufgenommen. Die detektierten Ionenmassen werden in m/z (Masse zu Ladung) angegeben.

7.3.3 Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden in der zentralen Serviceabteilung für CHN- und Elementanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Dafür wurde ein Gerät des Typs Elementar Vario EL (*Fa. Haereus*) eingesetzt. Der Anteil an Metallen wurde mit Hilfe von Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.

7.3.4 Kristallstrukturanalyse

Einkristall-Röntgenreflexdaten wurden in der zentralen Einrichtung für Röntgenstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg von *Frau Geiseler*

oder *Herrn Dr. Harms* an einem Gerät vom Typ IPDS-I, IPDS-II oder IPDS-III gemessen. Gelöst und verfeinert wurden die Röntgenstrukturanalysen von *Herrn Dipl. Chem. M. Elffferding* unter der Verwendung der Softwarepakete SIR97,^[182] SHELXL-97,^[183] Diamond 3.1^[184] und STOE IPDS Software.^[185] Die Ergebnisse können dem kristallographischen Anhang entnommen werden.

7.3.5 Infrarotspektroskopie

Die Messung von IR-Spektren erfolgte an einem Alpha ATR-IR-Spektrometer der Firma *Bruker*. Intensitäten der Banden wurden folgendermaßen charakterisiert: s: strong, m: medium, w: weak, b: broad.

7.3.6 Magnetische Messungen

Magnetische Messungen wurden zwischen 2 und 350 K mit einem *Quantum Design* MPMS2 SQUID Magnetometer von *Herrn C. Pietzonka* durchgeführt. Die experimentellen Daten wurden um den Beitrag des Diamagnetismus, der aus den PASCAL-Konstanten abgeschätzt wurde, korrigiert. Die graphische Auswertung der Messergebnisse erfolgte durch *Herrn C. Pietzonka*.

7.3.7 Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

EPR-Messungen wurden in Methanol, Ethanol oder DMSO an einem *Bruker* Spin R ESP 300E im X-Band (ca. 9.2 GHz) bei 4-6 K aufgenommen. Als Kryostat wurde ein Oxford 900 verwendet. Die Messungen der Spektren erfolgten durch *Herrn Dr. Olaf Burghaus*.

7.3.8 Cyclovoltammetrische Messungen

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden in einer Kooperation mit *Dr. Mathias Nowotny*, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie der TU Darmstadt, durchgeführt. Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden an einem *Princeton*-Gerät (BAS Model 263) ausgeführt.

7.3.9 Gaschromatographie

Quantitative Gaschromatographie wurde mit einem Gaschromatographen HRGC 5300 der Firma *Carlo Erba Instruments*, ausgestattet mit einer Rtx[®]-200 Säule (30 mm×0.53 mm×0.50 µm; *Fa. Restek*), und Splitinjektor (1:20), durchgeführt. Die Prozessparameter waren: Injektionstemperatur: 200°C, FID-Temperatur: 250°C, Starttemperatur des Ofens: 110°C, Temperaturprogramm je Messung: 2 min bei 110°C, Rampe mit Aufheizrate 15°C/min, Endtemperatur des Ofens: 240°C, Temperatur pro Messung für 1 min bei 240°C konstant gehalten.^[186] Für eine gleich bleibende Injektionstechnik wurde das Gerät mit einem Autosampler A200S der Firma *CEInstruments* ausgerüstet. Vor der gaschromatographischen Analyse wurde die Spritze jeweils zehn Mal mit einer Mischung aus Aceton/Ethanol und zehnmal mit der zu vermessenden Probe gespült. Die Spritze wurde mit 0.2 µl Luft, 0.4 µl Probe und nochmals mit 0.4 µl Luft aufgezogen. Das Luftpolster bewirkt, dass die Probe nicht sofort verdampft, wenn die Nadel in den Gaschromatographen eingeführt wird. Zudem verhindert das zweite Luftpolster, dass Anteile der zu vermessenden Probe in der Spritze verbleiben. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte computergestützt mit dem Programm Chromelion[®], Version 6.81 SP1 Build 2238, der *Fa. Dionex*.

7.3.10 Kalibration und Auswertung

Die Aufgabe eines Detektors im gaschromatographischen System ist die Signalerzeugung für ein Chromatogramm, mit dem danach eine (qualitative oder) quantitative Auswertung durchgeführt werden kann. Das so erzeugte Signal sollte in einem bestimmten Bereich massen- oder konzentrationsabhängig sein. Im Idealfall erstreckt sich dieser als Linearität bezeichnete Bereich über den ganzen Messbereich des Detektors. In einem realen Messsystem aber wird bei niedrigen Analytkonzentrationen die Linearität durch Grundrauschen, bei hohen Konzentrationen durch die Detektorüberladung gestört. Einer der am meisten eingesetzten Detektoren ist der Flammenionisationsdetektor (FID). Dieser zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit und einen sich weit erstreckenden proportionalen Bereich aus.^[187]

Der FID besteht aus einem Brenner, der ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff bei Temperaturen höher 100°C verbrennt. Zusätzlich wird ein Trägergas (N_2) zugemischt. Die Leitfähigkeit der Flamme wird mit Hilfe zweier Elektroden gemessen. Dabei wirkt die Flammenspitze als Kathode und eine Kollektorelektrode über der Flamme als Anode. Fließt nur Trägergas ohne Substanz in den FID, entstehen keine Spaltprodukte in der Flamme und die Leitfähigkeit ist praktisch null. Werden Substanzen von der Säule eluiert, so kommt es zur Verbrennung, wobei fast alle Kohlenstoffatome zu Methan reduziert und anschließend im luftreichen Teil mit Sauerstoff über verschiedene Radikale verbrannt werden. Kohlenstoffradikale können bei Reaktion mit angeregten Sauerstoffverbindungen Kationen bilden, welche über eine negativ gepolte Kollektorelektrode detektiert werden. Ist jedoch an ein Kohlenstoffatom ein Sauerstoffatom gebunden, wird die Reduktion zu Methan erschwert und infolge dessen wird das resultierende Detektorsignal kleiner als bei einem nicht partiell bereits oxidierten Kohlenstoffatom. Somit liefern äquimolare Mengen unterschiedlicher Verbindungen unterschiedlich große Signalfächen. Deshalb wurde zur Quantifizierung der Katalyse-Reaktionen regelmäßig eine Kalibration durchgeführt.

Die Quantifizierung wurde mit Hilfe eines internen Standards durchgeführt. Als innere Standardsubstanz diente Naphthalin. Zuerst wurde eine Kalibrierlösung mit allen im System enthaltenen Komponenten erstellt, die vor der eigentlichen Probenvermessung

chromatographiert wurde. Man erhält im Chromatogramm von der eingewogenen Masse der Komponentensubstanz ($m = Ko$; Amin, Nitroverbindung, Carbamat) und von der Masse des Standards ($m = St$) die Peakflächen der Komponenten ($A = Ko$) sowie des Standards ($A = St$). Mit Hilfe der Gl. 7.1 kann der Methodenfaktor f (Methode) errechnet werden.

$$f = \frac{m(Ko) \cdot A(St)}{m(St) \cdot A(Ko)} \quad (7.1)$$

Auf Grund der dunklen Färbung der Proben wird zunächst die Standardsubstanz eingewogen und in Methanol aufgelöst. Anschließend wird eine bestimmte Menge der eigentlichen Probe (gP = genommene Probe) zugewogen. Die Massen sind durch einen Vorversuch so auszuwählen, dass im späteren Chromatogramm die Peaks der Standardsubstanz und der jeweiligen Komponente annähernd gleich groß sind. Die so genannte verdünnte Probe (vP) wird mindestens sechs Mal in das GC injiziert. Im Anschluss werden aus dem Chromatogramm die Beträge für die Peakflächen ermittelt und der rechnerische Mittelwert für die entsprechenden Verbindungen gebildet, wobei Werte, die mehr als drei Prozent abweichen, eliminiert werden. Weil der verwendete Standard Naphthalin in zusätzlichem Methanol gelöst wird, müssen zunächst die Massenprozentage ($W\%$) der Komponenten bestimmt werden (Gleichung 7.2).

$$W\% = \frac{f(Ko) \cdot A(Ko) \cdot m(St)}{m(vP) \cdot A(St)} \quad (7.2)$$

Nun kann auf das Gewicht (W) der jeweilig noch vorhandenen Komponente geschlossen werden. Dazu werden noch die Masse der aus dem Autoklaven erhaltenen Probe (P) sowie das Gewicht an zugesetzter Probe (zP) benötigt und in Gleichung 7.3 eingesetzt:

$$W(Ko) = \frac{W\%(Ko) \cdot m(vP) \cdot m(P)}{m(zP)} \quad (7.3)$$

7. EXPERIMENTELLER TEIL

Werden in der Katalyse zwei Substanzen verbraucht (Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol), so errechnet sich der Umsatz (C) nach Formel 7.4 (mit M = Molmasse):

$$C = \frac{\frac{m_0(Ko1) - m(Ko1)}{M_{Ko1}} + \frac{m_0(Ko2) - m(Ko2)}{M_{Ko2}}}{\frac{m_0(Ko1)}{M_{Ko1}} + \frac{m_0(Ko2)}{M_{Ko2}}} \cdot 100 \quad (7.4)$$

Entsprechend vereinfacht sich die Gleichung 7.5 bei Umsatz von nur einer Komponente zu (oxidative Carbonylierung von Anilin):

$$C = \frac{m_0(Ko1) - m(Ko1)}{m_0(Ko1)} \quad (7.5)$$

Die Ausbeute (Y) wird kalkuliert nach Gleichung 7.6 (mit M = Molmasse, Ko1 und Ko2 = Edukt, Ko3 = Produkt):

$$Y = \frac{\frac{W_{Ko3}}{M_{Ko3}}}{\frac{W_{Ko1}}{M_{Ko1}} + \frac{W_{Ko2}}{M_{Ko2}}} \cdot 100 \quad (7.6)$$

Bei Verwendung von nur einem Edukt kann der Term für die zweite Komponente vernachlässigt werden, so dass folgende Gleichung 7.7 Verwendung findet (mit M = Molmasse, Ko1 = Edukt, Ko3 = Produkt):

$$Y = \frac{\frac{W_{Ko3}}{M_{Ko3}}}{\frac{W_{Ko1}}{M_{Ko1}}} \cdot 100 \quad (7.7)$$

Die Größen Ausbeute (Y), Selektivität (S) und Umsatz (C) stehen in Beziehung zueinander, welche in Gleichung 7.8 ausgedrückt wird:

$$S = \frac{Y}{C} \cdot 100 \quad (7.8)$$

Durch die Kenngrößen Ausbeute, Selektivität und Umsatz wird ein Katalysator nicht hinreichend beschrieben, da sie nicht ein Maß für die Effizienz des betreffenden Systems sind. Letzteres wird durch die TON (turn over number, Produktivität) wiedergegeben.^[188] Die TON ist eine dimensionslose Zahl, die anzeigt, wie viel Katalysezyklen ein Katalysatormolekül durchläuft. Letztendlich ist die Größe dieses Wertes ein Maß für die Katalysatorlebensdauer (Gleichung 7.9).

$$TON = \frac{n_{\text{Produkt}}}{n_{\text{Katalysator}}} \quad (7.9)$$

Die TOF spiegelt die Aktivität des Katalysators wider (t = Reaktionsdauer, Gleichung 7.10, oxidative Carbonylierung t = 3 h, Redoxcarbonylierung t = 7 h).

$$TOF = TON \cdot t^{-1} \quad (7.10)$$

Anhand dieser beiden Werte lassen sich verschiedene Katalysatorsysteme gut vergleichen.

7.3.11 Autoklavenreaktionen

Sämtliche Autoklavenreaktionen wurden in einem 100 ml V4A-Edelstahl-Autoklaven (Abbildung 7.1) mit einem Tefloneinsatz durchgeführt. Die für das jeweilige Katalyseexperiment benötigten Substanzen (Cokatalysator, Katalysator, Lösungsmittel,

7. EXPERIMENTELLER TEIL

Substrat) wurden in das Tefloninlet eingewogen. Anschließend wurde der Einsatz mit einem Teflonrührfisch bestückt und im Autoklavenfuß versenkt, der Autoklavendeckel aufgesetzt und handfest verschraubt. Mittels eines EPDM O-Ringes (Firma *Cleff Dichtung*) wurde sichergestellt, dass der Druckreaktor während des gesamten Experimentes abgedichtet war. Anschließend wurden die Reaktivgase (Sauerstoff, Kohlenmonoxid) bei Raumtemperatur aufgepresst und der Gaseinlass zusätzlich mit einer Blindkappe verschlossen. Die nötige Reaktionstemperatur wurde über einen passgenauen Aluminiumblock und mit Hilfe eines Heizrührgerätes MR 3003 der Firma *Heidolph* bereitgestellt. Der auf 200°C vorgeheizte Aluminiumblock wurde nach Einsatz des Autoklaven innerhalb 15 min auf die gewünschte Temperatur abgekühlt und während der benötigten Reaktionsdauer konstant gehalten. Anschließend wurde der Autoklav mit Hilfe eines Eisbads innerhalb von 5 Minuten auf RT gekühlt. Die Analyse des Reaktionsgemisches erfolgte per GC.

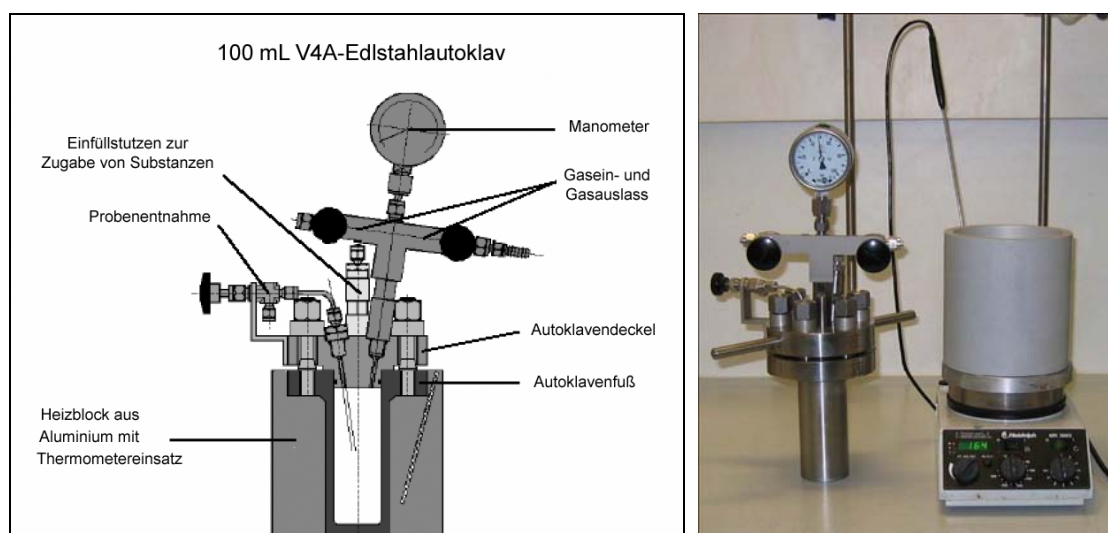


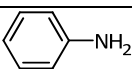
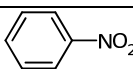
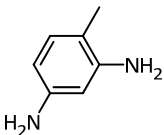
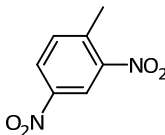
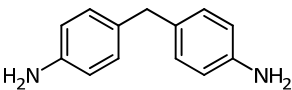
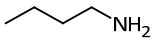
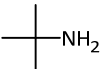
Abbildung 7.1: Darstellung des Autoklaven für die Carbonylierungsreaktionen.

7.3.11.1 Carbonylierungsreaktionen mit anderen Lösungsmittel und Substraten

Als Modellsubstanzen für die meisten Autoklavenreaktionen dienten Anilin und/oder Nitrobenzol sowie Methanol, was zusätzlich als Lösungsmittel verwendet wurde. Wurden

andere Amin- und/oder Nitrosubstrate eingesetzt, so wurde dies entsprechend ihrer molaren Masse umgerechnet. Dies gilt auch für die verschiedenen Alkohole, welche in den Autklavenexperimenten eingesetzt wurden. Im Falle von difunktionalen Substraten, wie etwa 2,4-Diaminotoluol (TDA), wurden nicht Moläquivalente eingesetzt, sondern äquivalente Mengen der entsprechenden funktionellen Gruppe bezogen auf das Modellsubstrat. Reaktionsbedingungen wie Druck, Katalysatorkonzentration, Reaktionszeit und Temperatur blieben, falls nicht ausdrücklich erwähnt, unverändert.

Tabelle 7.1: Übersicht über die in den Autklavenreaktionen verwendeten Substrate.

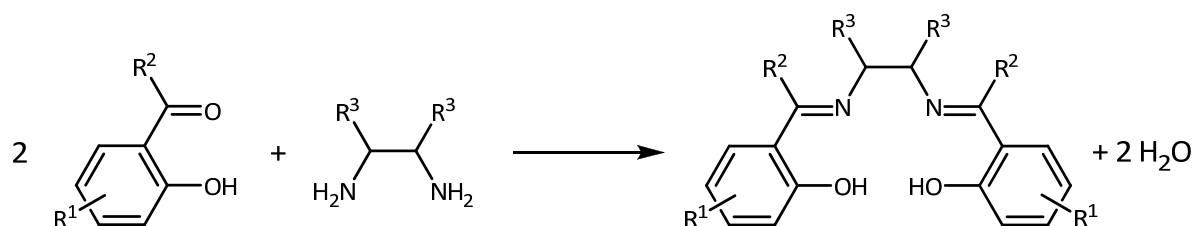
Alkohol	Amin	Nitroverbindung
Methanol		
Ethanol		
2,2,2-Trifluoroethanol		
<i>n</i> -Butanol		
		

In Tabelle 7.1 sind die verschiedenen Substrate gelistet, die in den jeweiligen Autklavenreaktionen eingesetzt wurden. Die entsprechenden Kombinationen können aus dieser Tabelle aber nicht entnommen werden.

7.4 Synthesevorschriften

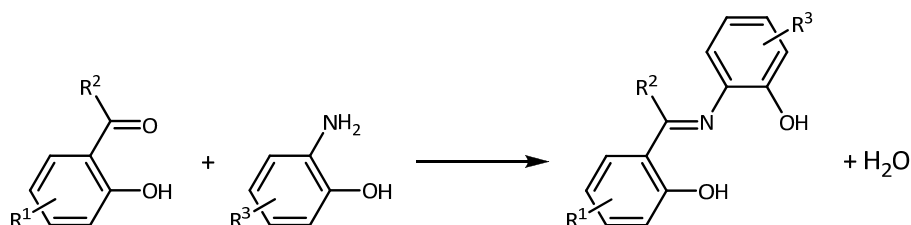
7.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

7.4.1.1 AAV 1: Darstellung der vierzähligen Schiff-Basen-Liganden ($N_2O_2^{2-}$) aus aromatischen Aldehyden und Diaminen



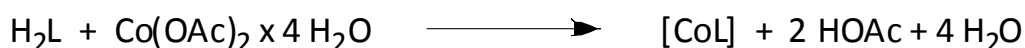
Die Darstellungsweise der Schiff-Basen-Liganden wurde nach der literaturbekannten Verfahrensweise durchgeführt.^[22] Zu einer Lösung aus Aldehyd (1 eq) und Methanol wurde die Aminosäurekomponente (0.5 eq) vorsichtig zugetropft. Feste Amine wurden vor der Zugabe in Methanol aufgelöst. Nach wenigen Sekunden war eine gelb bis rote Lösung zu beobachten, aus der sich in manchen Fällen ein Feststoff absetzte. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf RT gekühlt wurde, konnte per Filtration ein Feststoff erhalten werden, der mit wenig kaltem Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wurde. Zur Steigerung der Ausbeute kann die Mutterlauge mehrere Stunden bei -30°C gelagert werden, wobei weiterer Feststoff anfällt.

7.4.1.2 AAV 2: Darstellung der dreizähligen Schiff-Basen-Liganden ($N_1O_2^{2-}$) aus aromatischen Aldehyden und Aminen



Die Darstellungsweise der Schiff-Basen-Liganden wurde nach der literaturbekannten Verfahrensweise durchgeführt.^[22] Zu einer Lösung aus Aldehyd (1 eq) und Methanol wurde die Aminkomponente (1 eq) vorsichtig zugetropft. Feste Amine wurden vor der Zugabe in Methanol aufgelöst. Nach wenigen Sekunden war eine gelb bis rote Lösung zu beobachten, aus der sich in manchen Fällen ein Feststoff absetzte. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf RT gekühlt wurde, konnte per Filtration ein Feststoff erhalten werden, der mit wenig kaltem Methanol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet wurde. Zur Steigerung der Ausbeute kann die Mutterlauge mehrere Stunden bei -30°C gelagert werden, wobei weiterer Feststoff anfällt.

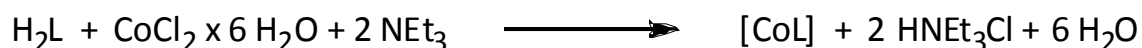
7.4.1.3 AAV 3: Komplexierung dianionischer drei- ($N_1O_2^{2-}$) oder vierzähliger ($N_2O_2^{2-}$)-Liganden mit $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$



Äquimolare Mengen an Ligand sowie Cobaltacetat wurden separat in Methanol gelöst und anschließend die Ligandlösung per Hohnadel in die Metallsalz-Lösung überführt. Es wurde 4 h in der Siedehitze gerührt und die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt. Der entstandene

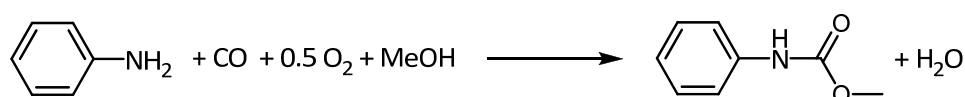
Niederschlag wurde abfiltriert, jeweils mit Wasser und Methanol gewaschen. Die Trocknung der Komplexe erfolgte im Hochvakuum.

7.4.1.4 AAV 4: Komplexierung vierzähliger Liganden ($\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$) mit $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$



Zu einer DMSO-Lösung aus Ligand (1 eq), Triethylamin (2.2 eq) und Methanol wurde eine wässrige Co(II)-chlorid-Lösung (1 eq) langsam zugetropft. Es wurde 4 h in der Siedehitze gerührt und die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, jeweils mit Wasser und Methanol gewaschen. Die Trocknung der Komplexe erfolgte im Hochvakuum.

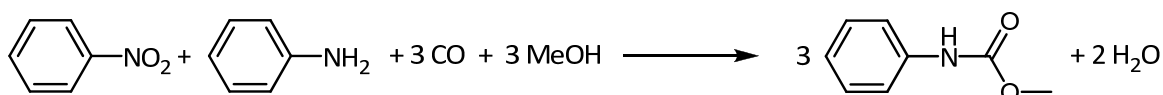
7.4.1.5 AAV 5: Oxidative Carbonylierung von Anilin



Die vorstehend genannte Reaktion wurde in einem 100 cm³ Edelstahlautoklaven mit Teflonbecher als Insert durchgeführt. In das Insert wurden 0.0821 g (0.22 mmol) *N,N'*-Bis(salicyliden)-1,2-phenylen-diaminocobalt (II), 1.023 g (11.0 mmol) Anilin, und 9.516 g (297.0 mmol) Methanol eingewogen. Der Autoklav wurde bei Raumtemperatur (ca. 25°C) mit einem Gemisch aus 4 bar Sauerstoffgas und 36 bar Kohlenmonoxidgas befüllt. Nachdem die Gaszufuhr des Autoklaven unterbrochen worden war, wurde der Autoklav in einen Aluminiumheizblock eingesetzt, der auf 200°C erhitzt war. Innerhalb von 15 Minuten erreichte der Autoklav eine Reaktionstemperatur von 165°C, die dann konstant gehalten

wurde. Nach einer Reaktionsdauer von 3 Stunden wurde der Autoklav durch kaltes Wasser und Eis abgekühlt, bis er nach etwa 5 Minuten Raumtemperatur erreichte. Die Reaktionsmischung wurde dann qualitativ und quantitativ gaschromatographisch untersucht, wobei Naphthalin als interner Standard diente. Dazu wurden 0.050 g Naphthalin in 1.000 g Methanol gelöst und mit 1.000 g der aus dem Autoklaven erhaltenen Reaktionsmischung versetzt. Die Umwandlung von Anilin betrug 100 %, die Ausbeute an Methyl-*N*-phenylcarbammat 91 %.

7.4.1.6 AAV 6: Redoxcarbonylierung von Nitrobenzol und Anilin



Die vorstehend genannte Reaktion wurde in einem 100 cm³ Edelstahlautoklaven mit Teflonbecher als Insert durchgeführt. In dem Autoklaven wurden 0.0821 g (0.22 mmol) *N,N'*-Bis(salicyliden)-1,2-phenylen-diaminocobalt (II), 0.0378 g (0.22 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure, 1.231 g (10 mmol) Nitrobenzol, 1.863 g (20.0 mmol) Anilin, und 8.651 g (270.0 mmol) Methanol gemischt. Der Autoklav wurde bei Raumtemperatur (ca. 25°C) mit 50 bar Kohlenmonoxidgas befüllt. Nachdem die Gaszufuhr des Autoklaven unterbrochen worden war, wurde der Autoklav in einen Aluminiumheizblock eingesetzt, der auf 200°C erhitzt war. Innerhalb von 15 Minuten erreichte der Autoklav eine Reaktionstemperatur von 170°C, die dann konstant gehalten wurde. Nach einer Reaktionsdauer von 7 Stunden wurde der Autoklav durch kaltes Wasser und Eis abgekühlt, bis er nach etwa 5 Minuten Raumtemperatur erreichte. Die Reaktionsmischung wurde dann qualitativ und quantitativ gaschromatographisch untersucht, wobei Naphthalin als interner Standard diente. Dazu wurden 0.050 g Naphthalin in 1.000 g Methanol gelöst und mit 1.000 g der aus dem Autoklaven erhaltenen Reaktionsmischung versetzt. Die Umwandlung von Anilin betrug 100 %, die Ausbeute an Methyl-*N*-phenylcarbammat 91 %.

7.4.2 Darstellung der Liganden und Komplexe

Der Übersichtlichkeit halber werden sämtliche Liganden mit der Bezeichnung L und einer zusätzlichen Zahl beschrieben. Die daraus resultierenden Cobaltkomplexe werden nur mit der jeweiligen Zahl (des Liganden) abgekürzt.

Aufgrund der Vielzahl der synthetisierter Salen- und Salophen-Derivate sind die Grundkörper nochmals graphisch dargestellt. Desweiteren beinhaltet Abbildung 7.2 eine Nummerierung, anhand derer die Signale in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zugeordnet werden können. Die Nummerierung anderer Verbindungen erfolgt an entsprechender Stelle.

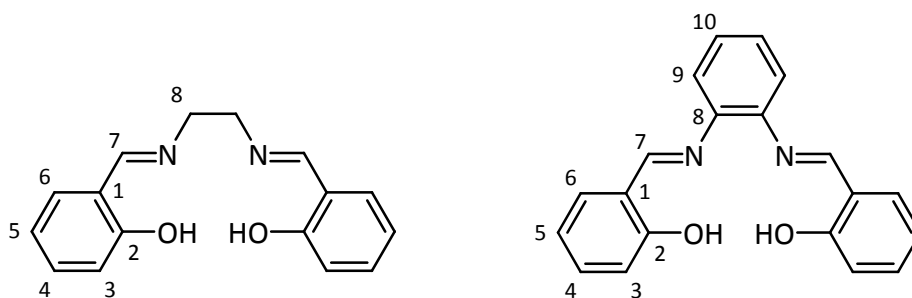
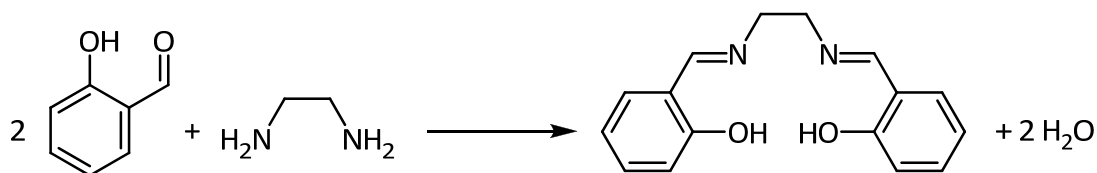


Abbildung 7.2: Nummerierung der Atomen in H₂Salen und H₂Salophen.

7.4.2.1 Darstellung von *N,N*'-Bis(salicyliden)-1,2-ethyldiamin (H₂Salen, L1)^[22]



Darstellung nach AAV 1: Salicylaldehyd (5.30 ml 50.0 mmol, 2.00 eq), 1,2-Ethylendiamin (1.70 ml, 25.0 mmol, 1.00 eq).

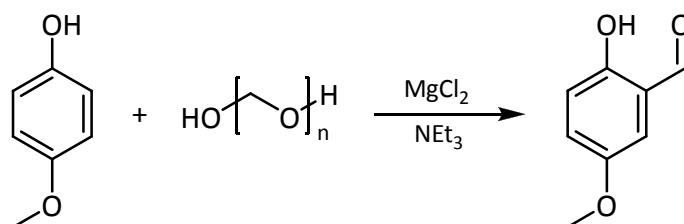
Ausbeute: 6.20 g (93 %, Lit. 74-95 %), gelbe Nadeln.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.16 (br, 2 H, OH), 8.29 (s, 2 H, N=CH), 7.14-7.24 (m, 4 H, *H_{Ar}*), 6.75-6.89 (m, 4 H, *H_{Ar}*), 3.88 (s, 4 H, CH₂CH₂).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 166.5 (C=N), 161.0 (*C*_{Ar}-OH), 132.4 (4-*C*_{Ar}), 132.1 (6-*C*_{Ar}), 131.4 (1-*C*_{Ar}), 118.6 (5-*C*_{Ar}), 116.9 (3-*C*_{Ar}), 59.7 (CH₂-CH₂).

HMRS-ESI (MeOH): m/z (%) berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{H}]^+ = 269.1285$, gefunden $[\text{M}^+] = 269.1286$.

7.4.2.2 Darstellung von 2-Hydroxy-5-methoxybenzaldehyd^[9]



Zu einer Mischung aus 6.67 g (70.0 mmol, 1.50 eq) Magnesiumchlorid, 24.3 ml (173 mmol, 3.80 eq) Triethylamin und 5.70 g (46.0 mmol, 1.00 eq) 4-Methoxyphenol in ca. 150 ml Acetonitril wurden 9.30 g (310 mmol, 6.71 eq) Paraformaldehyd gegeben. Anschließend

7. EXPERIMENTELLER TEIL

wurde das Reaktionsgemisch, das sich gelb verfärbte, 2 h unter Reflux erhitzt. Im Anschluss daran wurde so lange 5 %ige wässrige HCl zugegeben, bis sich die Mischung entfärbte und sich der darin befindliche Feststoff löste. Das Produkt wurde mit Diethylether extrahiert, die etherische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich am Rotationsverdampfer eingengt. Als Rückstand verblieb eine leicht viskose gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 6.03 g, (87 %, Lit. 97 %), gelbes Öl.

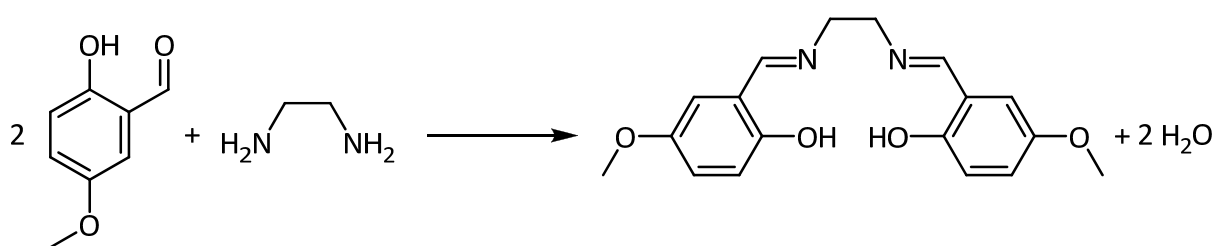
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.62 (s, 1 H, O=CH), 9.99 (s, 1 H, OH), 7.14 (dd, J = 9.0, 3.1 Hz, 1 H, 3- H_{Ar}), 7.00 (d, J = 3.1 Hz, 1 H, 6- H_{Ar}), 6.94 (d, J = 9.0 Hz, 1 H, 4- H_{Ar}), 3.75 (s, 3 H, Ar-O-CH₃).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 196.1 (O=CH), 156.0 (C_{Ar} -OH), 152.7 (C_{Ar} -OCH₃), 125.2 (4- C_{Ar}), 120.0 (1- C_{Ar}), 118.6 (3- C_{Ar}), 115.1 (5- C_{Ar}), 55.8 (Ar-OCH₃).

HMRS-ESI (MeOH): m/z (%) berechnet für [C₈H₈O₃H]⁺ = 175.0366, gefunden [M⁺] = 175.0367.

7.4.2.3 Darstellung von *N,N'*-Bis(5-methoxysalicyliden)-1,2-ethyldiamin

(H₂(5-OMe-Salen), L2)^[20]



Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-5-methoxybenzaldehyd (1.00 ml, 8.01 mmol, 2.00 eq), 1,2-Ethyldiamin (0.48 ml, 4.00 mmol, 1.00 eq).

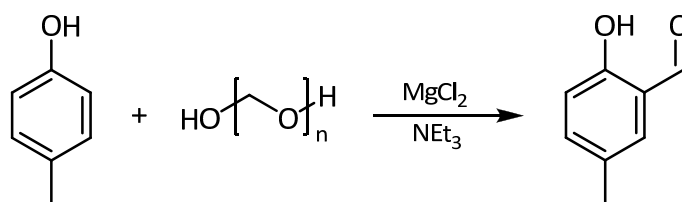
Ausbeute: 0.70 g, (53 %, Lit. 86 %), gelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 12.71 (s, 2 H, OH), 8.55 (s, 2 H, $\text{N}=\text{CH}$), 7.02 (d, $J = 3.0$ Hz, 2 H, 6- H_{Ar}), 6.93 (dd, $J = 8.9$ Hz, 3.0 Hz, 2 H, 3- H_{Ar}), 6.80 (d, $J = 8.9$ Hz, 2 H, 4- H_{Ar}), 3.99 (s, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 3.80 (s, 6 H, Ar-OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, $d_6\text{-DMSO}$): δ (ppm) = 165.8 ($\text{C}=\text{N}$), 153.7 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OH}$), 150.9 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OCH}_3$), 118.6 (1- C_{Ar}), 117.7 (4- C_{Ar}), 116.5 (3- C_{Ar}), 114.3 (6- C_{Ar}), 58.4 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 54.9 (Ar-O-CH_3).

ESI-MS (MeOH): m/z (%) = 329.2 (100) [M^+].

7.4.2.4 Darstellung von 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd^[9]



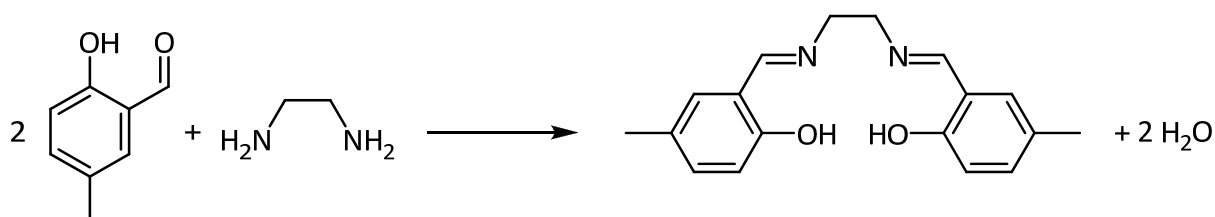
Zu einer Mischung aus 6.67 g (70.0 mmol, 1.50 eq) Magnesiumchlorid, 24.3 ml (173 mmol, 3.80 eq) Triethylamin und 4.97 g (46.0 mmol, 1.00 eq) 4-Methylphenol (*p*-Kresol) in ca. 150 ml Acetonitril wurden 9.30 g (310 mmol, 6.7 eq) Paraformaldehyd gegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch, das sich gelb verfärbte, 4 h am Siedepunkt erhitzt. Im Anschluss daran wurde so lange 5 %ige wässrige HCl zugegeben, bis sich die Mischung entfärbte und sich der darin befindliche Feststoff löste. Das Produkt wurde mit Diethylether extrahiert, die etherische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und schließlich am Rotationsverdampfer eingengt. Als Rückstand verblieb eine leicht viskose gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 3.93 g, (63 %, Lit. 90 %), gelbe Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 10.67 (s, 1 H, $\text{O}=\text{CH}$), 9.83 (s, 1 H, OH), 7.15 (dd, $J = 9.0$, 3.1 Hz, 1 H, 3- H_{Ar}), 7.00 (d, $J = 3.1$ Hz, 1 H, 6- H_{Ar}), 6.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 1 H, 4- H_{Ar}), 1.99 (s, 3 H, Ar-CH_3).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 196.5 (O=CH), 159.5 (*C*_{Ar}-OH), 138.0 (1-*C*_{Ar}), 133.4 (4-*C*_{Ar}), 129.1 (5-*C*_{Ar}), 120.4 (6-*C*_{Ar}), 117.4 (3-*C*_{Ar}), 20.2 (Ar-CH₃).

7.4.2.5 Darstellung von *N,N'*-Bis(5-methylsalicyliden)-1,2-ethyldiamin (H₂(5-Me-Salen), L3)^[27]



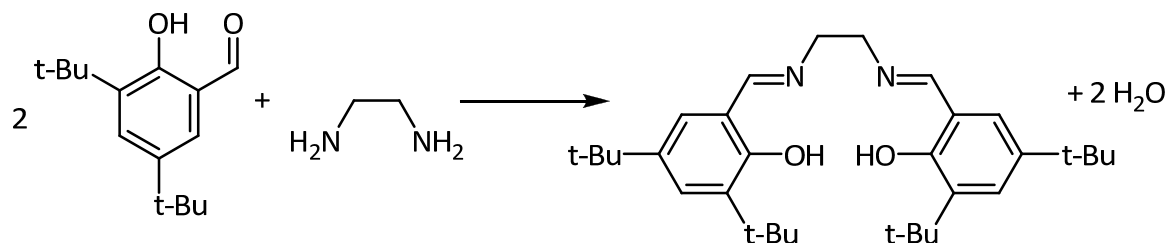
Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd (1.00 g, 7.34 mmol, 2.00 eq), 1,2-Ethyldiamin (0.24 ml, 3.53 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.94 g, (90 %, Lit. 73 %), gelbes Pulver.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 12.90 (s, 2 H, OH), 8.30 (s, 2 H, N=CH), 7.09 (dd, *J* = 8.4, 2.1 Hz, 2 H, 4-*H*_{Ar}), 7.01 (d, *J* = 2.1 Hz, 2 H, 3-*H*_{Ar}), 6.84 (d, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 6-*H*_{Ar}), 3.92 (s, 4 H, CH₂-CH₂), 2.26 (s, 6 H, Ar-CH₃).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 166.5 (C=N), 158.7 (*C*_{Ar}-OH), 133.2 (4-*C*_{Ar}), 131.5 (1-*C*_{Ar}), 127.7 (6-*C*_{Ar}), 118.3 (1-*C*_{Ar}), 116.7 (3-*C*_{Ar}), 59.8 (CH₂-CH₂), 20.3 (Ar-CH₃).

ESI-MS (MeOH): *m/z* (%) = 297.2 (100) [M⁺].

7.4.2.6 Darstellung von *N,N*'-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-ethyldiamin*(H₂(3,5-*tert*-Bu-Salen), L4)*^[19]

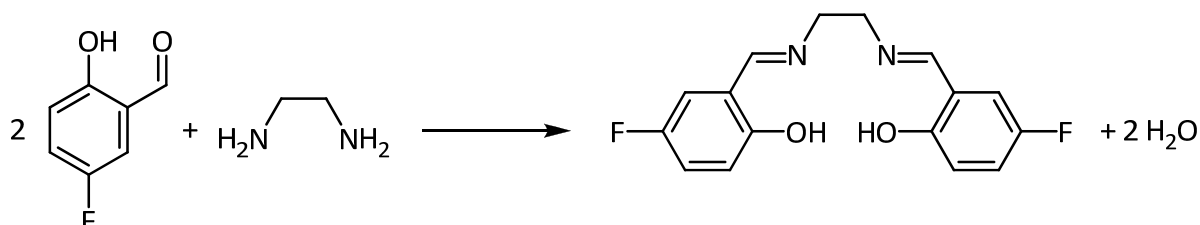
Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyd (2.00 g, 8.53 mmol, 2.00 eq), 1,2-Ethyldiamin (0.28 ml, 4.26 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.94 g, (90 %, Lit. 73 %), gelbes Pulver.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.66 (s, 2 H, OH), 8.39 (s, 2 H, N=CH), 7.36 (d, J = 2.4 Hz, 2 H, 6-*H_{Ar}*), 7.07 (d, J = 2.4 Hz, 2 H, 4-*H_{Ar}*), 3.92 (s, 4 H, CH₂-CH₂), 1.43 (s, 18 H, C-(CH₃)₃), 1.28 (s, 18 H, C-(CH₃)₃).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 167.6 (C=N), 158.0 (*C_{Ar}*-OH), 140.1 (5-*C_{Ar}*), 136.6 (3-*C_{Ar}*), 127.0 (4-*C_{Ar}*), 126.0 (1-*C_{Ar}*), 117.8 (6-*C_{Ar}*), 59.6 (CH₂-CH₂), 35.0 (C-(CH₃)₃), 34.1 (C-(CH₃)₃), 31.5 (C-(CH₃)₃), 29.4 (C-(CH₃)₃).

HMRS-ESI (MeOH): *m/z* (%) berechnet für [C₃₂H₄₈N₂O₂H]⁺ = 493.3789, gefunden [M⁺] = 493.3785.

7.4.2.7 Darstellung von *N,N'*-Bis(5-fluorolsalicyliden)-1,2-ethyldiamin**(H₂(5-F-Salen), L6)^[189]**

Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-5-fluorobenzaldehyd (1.00 g, 7.34 mmol, 2.00 eq), 1,2-Ethyldiamin (0.24 ml, 3.57 mmol, 1.00 eq).

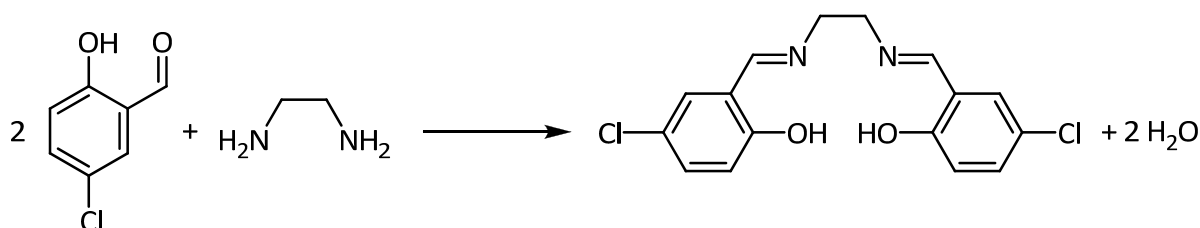
Ausbeute: 0.95 g, (88 %, Lit. k.A.), gelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 12.87 (s, 2 H, OH), 8.31 (s, 2 H, N=CH), 7.02 (m, 2 H, 6-*H_{Ar}*), 6.91 (m, 2 H, 3+4-*H_{Ar}*), 3.96 (s, 4 H, CH₂CH₂).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.5 (C=N), 157.0 (C_{Ar}-OH), 153.7 (5-C_{Ar}), 119.6 (1-C_{Ar}), 118.3 (4-C_{Ar}), 118.0 (3-C_{Ar}), 116.6 (6-C_{Ar}).

¹⁹F-NMR: (282 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = -125.84 (s, 1 F, C_{Ar}-F).

HMRS-ESI (MeOH): *m/z* (%) berechnet für [C₁₆H₁₄F₂N₂O₂H]⁺ = 305.1096, gefunden [M⁺] = 305.1097.

7.4.2.8 Darstellung von *N,N'*-Bis(5-chlorolsalicyliden)-1,2-ethyldiamin**(H₂(5-Cl-Salen), L7)^[25]**

7. EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-5-chlorobenzaldehyd (2.00 g, 12.8 mmol, 2.00 eq), 1,2-Ethylendiamin (0.40 ml, 6.3 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.76 g, (83 %, Lit. 93 %), gelber Feststoff.

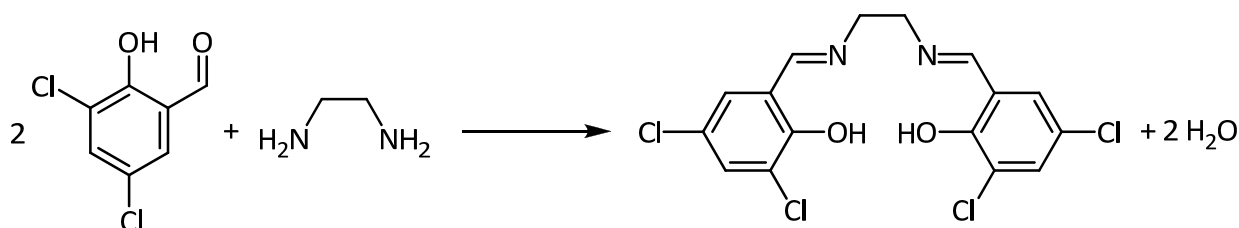
¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 13.81 (s, 2 H, OH), 9.00 (s, 2 H, N=CH), 7.95 (dd, *J* = 8.0, 2.7 Hz, 2 H, 6-*H*_{Ar}), 7.76 (dd, *J* = 8.8, 2.7 Hz, 2 H, 4-*H*_{Ar}), 7.31 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, 3-*H*_{Ar}), 4.35 (s, 4 H, CH₂CH₂).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 165.3 (C=N), 159.1 (C_{Ar}-OH), 131.6 (4-C_{Ar}), 130.1 (6-C_{Ar}), 121.4 (1-C_{Ar}), 119.2 (5-C_{Ar}), 118.2 (3-C_{Ar}), 58.1 (CH₂-CH₂).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 337.0 (86.3) [M⁺].

7.4.2.9 Darstellung von *N,N*'-Bis(3,5-dichlorolsalicyliden)-1,2-ethylendiamin

(H₂(3,5-Cl-Salen), L8)^[190]

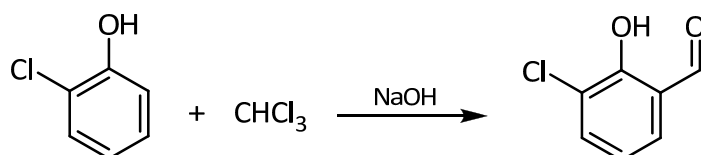


Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-3,5-di-chlorobenzaldehyd (2.10 g, 11.0 mmol, 2.00 eq), 1,2-Ethylendiamin (0.37 ml, 5.50 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.99 g, (90 %, Lit. 94 %), gelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.47 (br, 2 H, OH), 8.61 (s, 2 H, N=CH), 7.62 (d, *J* = 2.5 Hz, 2 H, 6-*H*_{Ar}), 7.48 (d, *J* = 2.5 Hz, 2 H, 4-*H*_{Ar}), 3.99 (s, 4 H, CH₂CH₂),.

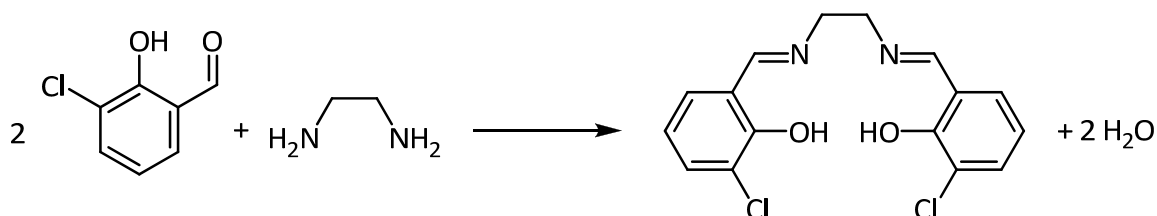
EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 404.1 (97.3) [M⁺].

7.4.2.10 Darstellung von 2-Hydroxy-3-chlorobenzaldehyd^[12]

Es wurden 44.8 g 2-Chlorphenol (0.35 mol, 1.00 eq) in 180 ml Wasser suspendiert und portionsweise 70.7 g Natriumhydroxid (1.77 mol, 5.00 eq) zugegeben, so dass die Reaktionstemperatur nicht über 55°C stieg. Nach erfolgter Zugabe von 46.8 ml Chloroform (0.59 mol, 1.7 eq) wurde die Mischung 1 h lang auf 70°C erhitzt. Nachdem die Mischung auf RT gekühlt wurde, wurde diese mit 50 ml Wasser verdünnt und mit 20 ml konz. HCl acidifiziert. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein dunkelbraunes Öl erhalten, welches unter Verwendung einer 10 cm langen Vigreux-Kolonne im Vakuum (ca. 5x10⁻² bar) destilliert wurde. Die zweite Fraktion (Sdp. 72°C) enthielt das gewünschte Produkt, das nach Abkühlen als hellgelber Feststoff isoliert wurde.

Ausbeute: 3.54 g, (0.64 %, Lit. k.A.), hellgelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 11.49 (s, 1 H, O=CH), 9.90 (s, 1 H, OH), 7.62 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1 H, 6-*H*_{Ar}), 7.51 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1 H, 4-*H*_{Ar}), 7.00 (t, *J* = 7.9, 7.7 Hz, 1 H, 5-*H*_{Ar}).

7.4.2.11 Darstellung von *N,N*'-Bis(3-chlorosalicyliden)-1,2-ethyldiamin $(H_2(3\text{-Cl-Salen}), L9)^{[191]}$ 

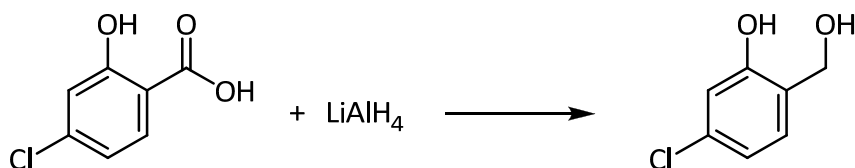
Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-3-chlorobenzaldehyd (2.80 g, 17.8 mmol, 2.00 eq), 1,2-Ethyldiamin (0.60 ml, 8.90 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 2.99 g, (100 %, Lit. 73 %), gelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 14.10 (s, 2 H, OH), 8.33 (s, 2 H, N=CH), 7.39 (dd, $J = 7.9$, 1.5 Hz, 2 H, 6- H_{Ar}), 7.15 (dd, $J = 7.9$, 1.5 Hz, 2 H, 4- H_{Ar}), 6.84 (t, $J = 7.9$, 2 H, 5- H_{Ar}), 3.98 (s, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, $d_6\text{-DMSO}$): δ (ppm) = 166.2 (C=N), 157.3 ($\text{C}_{Ar}\text{-OH}$), 132.8 (4- C_{Ar}), 130.0 (6- C_{Ar}), 121.6 (1- C_{Ar}), 119.2 (3- C_{Ar}), 118.8 (5- C_{Ar}), 59.0 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

HMRS-ESI (MeOH): m/z (%) berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}]^+ = 337.0505$, gefunden $[\text{M}^+] = 337.0507$.

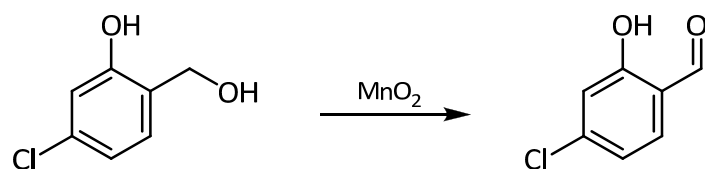
7.4.2.12 Darstellung von 2-Hydroxymethyl-5-chlorophenol^[14]

Folgende Synthese wurde unter Modifikation der Literaturvorschrift durchgeführt. Unter Argon wurden 1.00 g LiAlH_4 (26.4 mmol, 9 eq) in 15 ml THF suspendiert und mit 0.5 g 2-Hydroxy-4-chlorobenzoessäure (2.90 mmol, 1 eq) versetzt. Der Reaktionsverlauf wurde mittels DC-Kontrolle verfolgt. Nach 3 h Rühren bei RT wurde die Reaktion mit 9 ml dest. H_2O gequenchst und mit 10 %iger H_2SO_4 angesäuert. Die wässrige Phase wurde von der organischen Phase abgetrennt und drei Mal mit 10 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und ein leicht bräunlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.45 g, (98 %, Lit. 100 %), hellbrauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 9.89 (br, 1 H, OH), 7.27 (d, J = 8.1 Hz, 1 H, 6- H_{Ar}), 6.82 (dd, J = 8.1 Hz, 2.1 Hz, 1 H, 4- H_{Ar}), 6.77 (d, J = 2.1 Hz, 1 H, 3- H_{Ar}), 5.03 (br, 1 H, $\text{CH}_2\text{-OH}$) 4.42 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, CH_2).

7.4.2.13 Darstellung von 2-Hydroxy-4-chlorobenzaldehyd^[15]



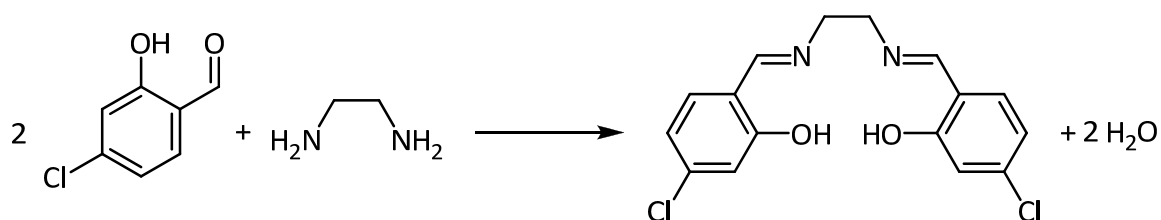
Zu einer Suspension von 3.17 g (20.1 mmol, 1.00 eq.) von 2-Hydroxymethyl-5-chlorophenol in 250 ml CH_2Cl_2 wurden 40 g (2.8 mmol, 1 eq.) aktivierter Braunstein gegeben und 2 h bei RT gerührt. Die Suspension wurde über Celite® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Ausbeute: 2.10 g, (67 %, Lit. k.A.), hellgelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 11.30 (s, 1 H, O=CH), 9.95 (s, 1 H, OH), 7.85-7.89 (m, 1 H, 6- H_{Ar}), 7.27 (dd, J = 8.8, 2.0 Hz, 1 H, 4- H_{Ar}), 7.11 (dd, J = 8.8, 2.0 Hz, 1 H, 3- H_{Ar}).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 190.0 (O=CH), 161.4 (C_{Ar}-OH), 140.3 (4-C_{Ar}), 130.4 (6-C_{Ar}), 121.6 (5-C_{Ar}), 119.8 (1-C_{Ar}), 117.0 (2-C_{Ar}).

7.4.2.14 Darstellung von *N,N*'-Bis(4-chlorosalicyliden)-1,2-ethyldiamin (H₂(4-Cl-Salen), L10)^[192]



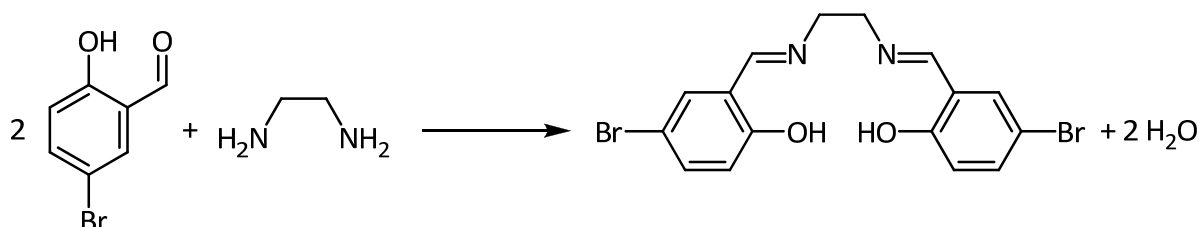
Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-4-chlorobenzaldehyd (2.10 g, 13.5 mmol, 2.00 eq), 1,2-Ethyldiamin (0.45 ml, 6.74 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 2.00 g, (100 %, Lit. k.A.), gelbes Pulver.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.88 (s, 2 H, OH), 8.59 (s, 2 H, N=CH), 7.43 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, 6-*H*_{Ar}), 6.86-6.96 (m, 4 H, 3+5-*H*_{Ar}), 3.92 (s, 4 H, CH₂-CH₂).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.5 (C=N), 161.8 (C_{Ar}-OH), 137.9 (4-C_{Ar}), 132.1 (6-C_{Ar}), 118.8 (5-C_{Ar}), 117.0 (1-C_{Ar}), 116.9 (3-C_{Ar}), 59.0 (N-CH₂-CH₂).

HMRS-ESI (MeOH): m/z (%) berechnet für [C₁₆H₁₅Cl₂N₂O₂H]⁺ = 337.0506, gefunden [M⁺] = 337.0506.

7.4.2.15 Darstellung von *N,N*'-Bis(5-bromosalicyliden)-1,2-ethyldiamin(H₂(5-Br-Salen), L11)^[25]

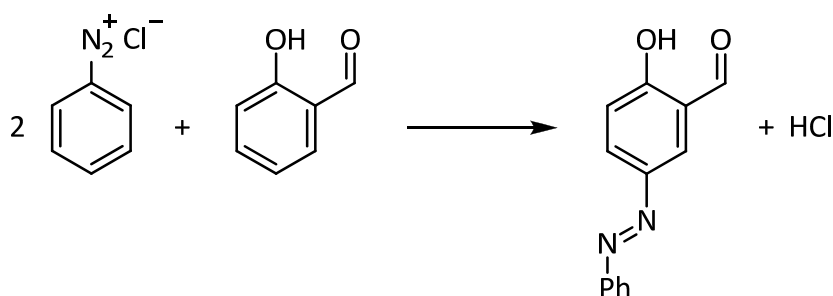
Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-5-bromobenzaldehyd (1.93 g, 12.1 mmol, 2.00 eq), 1,2-Ethyldiamin (0.33 ml, 4.85 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.44 g, (70 %, Lit. 93 %), gelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.23 (br, 2 H, OH), 8.29 (s, 2 H, N=CH), 7.95 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, 6-*H*_{Ar}), 7.34-7.40 (m, 4 H, 4+6-*H*_{Ar}), 6.85 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, 3-*H*_{Ar}), 3.96 (s, 4 H, CH₂CH₂).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.1 (C=N), 159.9 (C_{Ar}-OH), 135.0 (4-C_{Ar}), 134.4 (6-C_{Ar}), 125.7 (1-C_{Ar}), 118.9 (3-C_{Ar}), 110.0 (5-C_{Ar}), 59.4 (CH₂-CH₂).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 427.2 (18.6) [M⁺].

7.4.2.16 Darstellung von 5-Azophenylsalicylaldehyd^[193]

7. EXPERIMENTELLER TEIL

Zu einer halbkonz. Schwefelsäure-Lösung wurden 4.6 ml Anilin (50.5 mmol, 1.00 eq) gegeben und unter Kühlung (5°C) langsam 3.45 g Natriumnitrit in 20 ml Wasser zugetropft. Im Anschluss wurde 30 min gerührt. Mittels KI-Lösung wurde auf überschüssiges Natriumnitrit geprüft (Färbung musste 5 min erhalten bleiben) und selbiges mit Harnstoff zerstört. Parallel dazu wurde eine Lösung aus 5.38 ml Salicylaldehyd (50.5 mmol, 1 eq) und 27.5 g Kaliumhydroxid in 30 ml Wasser hergestellt. Die Lösung mit dem Diazoniumsalz wurde unter Kühlung langsam zu der alkalischen Salicylaldehyd-Lösung getropft. Es bildete sich ein rotbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 1.40 g, (12 %, Lit. 55-92 %), rot-brauner Feststoff.

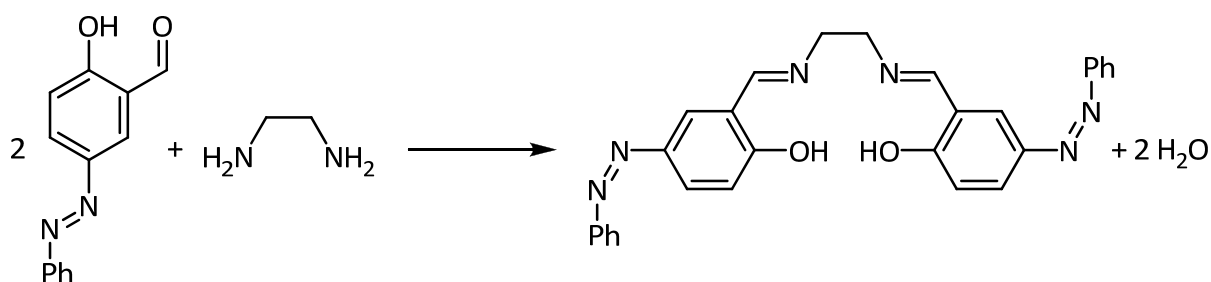
¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 10.37 (s, 1 H, O=CH), 8.18 (d, *J* = 2.5 Hz, 1 H, 4-*H*_{Ar}), 8.09 (dd, *J* = 8.9, 2.5 Hz, 1 H, 6-*H*_{Ar}), 7.86 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 7.53-7.61 (m, 4 H, *H*_{Ar}, OH), 7.20 (d, *J* = 8.9 Hz, 1 H, 3-*H*_{Ar}).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 190.5 (O=CH), 163.2 (*C*_{Ar}-OH), 151.8 (*C*_{Ar}), 144.7 (5-*C*_{Ar}), 131.0 (*C*_{Ar}), 129.6 (4-*C*_{Ar}), 129.3 (*C*_{Ar}), 123.7 (6-*C*_{Ar}), 122.5 (*C*_{Ar}), 122.2 (1-*C*_{Ar}), 118.3 (3-*C*_{Ar}).

Anm.: Die Massenspektren (EI-MS, ESI-MS) wiesen keinen Molmassenpeak auf.

7.4.2.17 Darstellung *N,N'*-Bis(5-azophenylsalicyliden)-1,2-ethandiamin

(H₂(5-Azoph-Salen), L12)^[194]



Darstellung nach AAV 1: 5-Azophenyl-2-hydroxybenzaldehyd (1.40 g, 6.19 mmol, 2.00 eq), 1,2-Ethylendiamin (0.21 ml, 3,09 mmol, 1.00 eq).

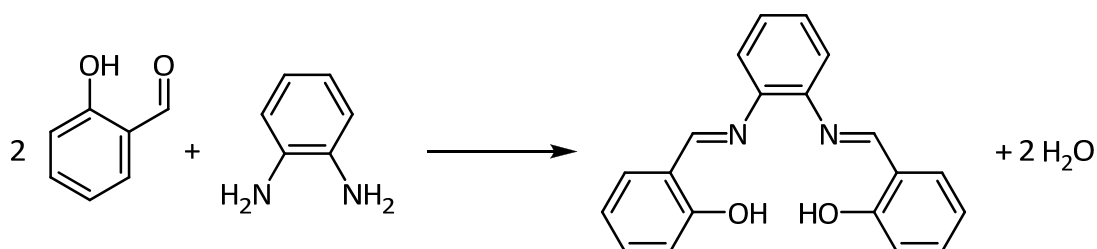
Ausbeute: 1.30 g, (88 %, Lit. k.A.), ocker-oranger Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.75 (s, 2 H, OH), 8.52 (s, 2 H, N=CH), 7.97 (dd, J = 8.8, 2.4 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.91 (d, J = 2.4 Hz, 2 H, 4- H_{Ar}), 7.84-7.88 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.40-7.53 (m, 6 H, H_{Ar}), 7.07 (d, J = 8.9 Hz, 2 H, H_{Ar}), 4.04 (s, 4 H, CH₂-CH₂).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.4 (C=N oder C_{Ar}-OH), 130.5 (C_{Ar}), 129.0 (C_{Ar}), 127.4 (C_{Ar}), 127.0 (C_{Ar}), 122.6 (C_{Ar}), 118.2 (C_{Ar}), 118.1 (C_{Ar}), 59.4 (CH₂-CH₂).

Anm.: Insgesamt konnten drei Kohlenstoffatome nicht detektiert werden. Die Massenspektren (EI-MS, ESI-MS) wiesen keinen Molmassenpeak auf.

7.4.2.18 Darstellung von *N,N*'-Bis(salicyliden)-1,2-phenylendiamin (**H₂Salophen**, **L13**)^[37]



Darstellung nach AAV 1: Salicylaldehyd (3.70 ml, 34.70 mmol, 2.00 eq), 1,2-Phenylendiamin (1.87 g, 17.35 mmol, 1.00 eq).

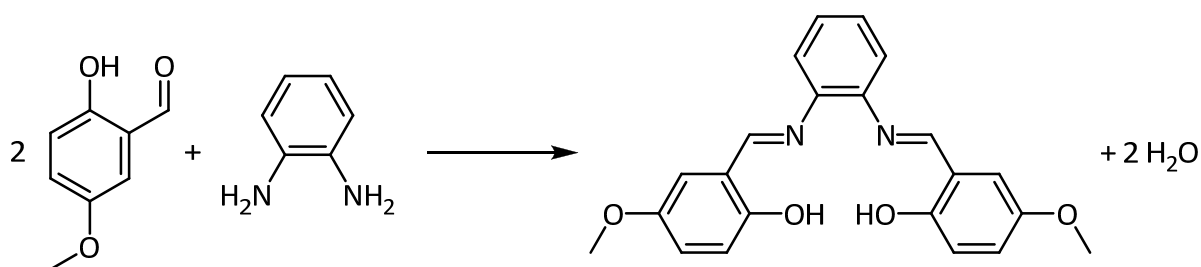
Ausbeute: 4.39 g, (80 %, Lit. 88 %), orange Nadeln.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 13.21 (br, 2 H, OH), 7.82 (s, 2 H, N=CH), 6.50-7.62 (m, 12 H, H_{Ar}).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 163.9 (C=N), 160.3 (C_{Ar}-OH), 142.2 (8-C_{Ar}), 133.3 (4-C_{Ar}), 132.3 (6-C_{Ar}), 127.7 (9-C_{Ar}), 119.6 (10-C_{Ar}), 119.4 (5-C_{Ar}), 119.0 (1-C_{Ar}), 116.6 (3-C_{Ar}).

HMRS-ESI (MeOH): m/z (%) berechnet für $[C_{20}H_{16}N_2O_2H]^+ = 317.1285$, gefunden $[M^+] = 317.1284$.

**7.4.2.19 Darstellung von *N,N*-Bis(5-methoxysalicyliden)-1,2-phenylendiamin
(H₂(5-OMe-Salophen), L14)^[195]**



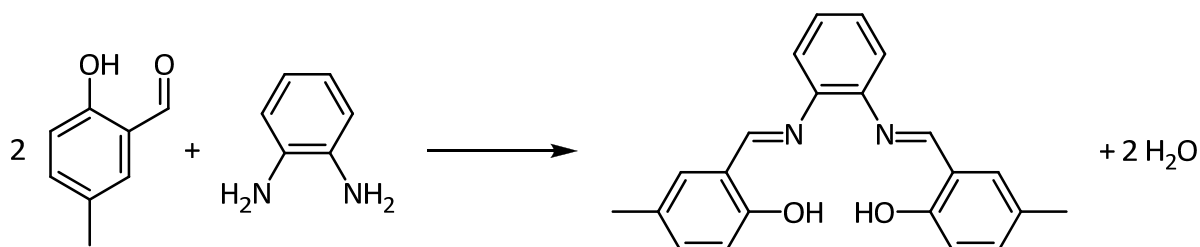
Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-5-methoxybenzaldehyd (0.40 g, 2.63 mmol, 2.00 eq), 1,2-Phenylendiamin (0.14 g, 1.30 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.49 g, (100 %, Lit. k.A.), orange-rote Nadeln.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 12.28 (s, 2 H, OH), 8.91 (s, 2 H, N=CH), 7.36-7.48 (m, 4 H, 9+10-*H*_{Ar}), 7.29 (d, *J* = 3.1 Hz, 2 H, 6-*H*_{Ar}), 7.03 (dd, *J* = 9.0, 3.1 Hz, 2 H, 4-*H*_{Ar}), 6.89 (d, *J* = 9.0 Hz, 2 H, 3-*H*_{Ar}), 3.74 (s, 6 H, Ar-OCH₃).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 162.8 (C=N), 154.4 (C_{Ar}-OH), 151.8 (C_{Ar}-O-CH₃), 142.5 (8-C_{Ar}), 127.7 (9-C_{Ar}), 120.7 (10-C_{Ar}), 119.5 (1-C_{Ar}), 119.4 (4-C_{Ar}), 117.5 (3-C_{Ar}), 114.7 (6-C_{Ar}), 55.5 (Ar-OCH₃).

ESI-MS (MeOH): m/z (%) = 377.2 (87.5) [M⁺].

7.4.2.20 Darstellung von *N,N'*-Bis(5-methylsalicyliden)-1,2-phenyldiamin**(H₂(5-Me-Salophen), L15)^[196]**

Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-5-methylbenzaldehyd (2.00 g, 14.7 mmol, 2.00 eq), 1,2-Phenyldiamin (0.79 g, 7.31 mmol, 1.00 eq).

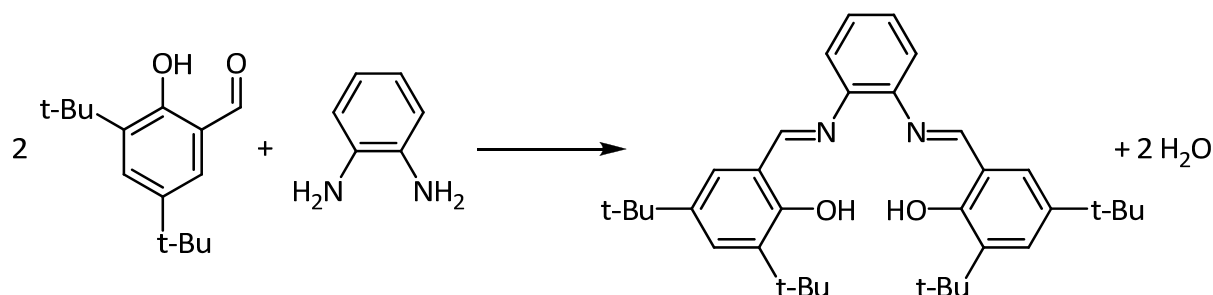
Ausbeute: 1.44 g, (57 %, Lit. 90 %), orange-rote Nadeln.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 12.67 (s, 2 H, OH), 8.86 (s, 2 H, N=CH), 7.40-7.45 (m, 6 H, 6+9+10-*H*_{Ar}), 7.23 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 4-*H*_{Ar}), 6.86 (dd, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 3-*H*_{Ar}), 2.27 (s, 6 H, Ar-CH₃).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 163.5 (C=N), 157.8 (*C*_{Ar}-OH), 142.0 (8-*C*_{Ar}), 133.8 (4-*C*_{Ar}), 131.8 (5-*C*_{Ar}), 127.3 (6-*C*_{Ar}), 127.2 (9-*C*_{Ar}), 119.3 (10-*C*_{Ar}), 118.7 (3-*C*_{Ar}), 116.1 (1-*C*_{Ar}), 19.5 (Ar-CH₃).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 344 (88.3) [*M*⁺].

7.4.2.21 Darstellung von *N,N*'-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicyliden)-1,2-phenylen-diamin ($H_2(3,5\text{-}tert\text{-Bu-Salophen)$, L16)^[197]



Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyd (2.00 g, 8.53 mmol, 2.00 eq), 1,2-Phenylendiamin (0.46 g, 4.26 mmol, 1.00 eq).

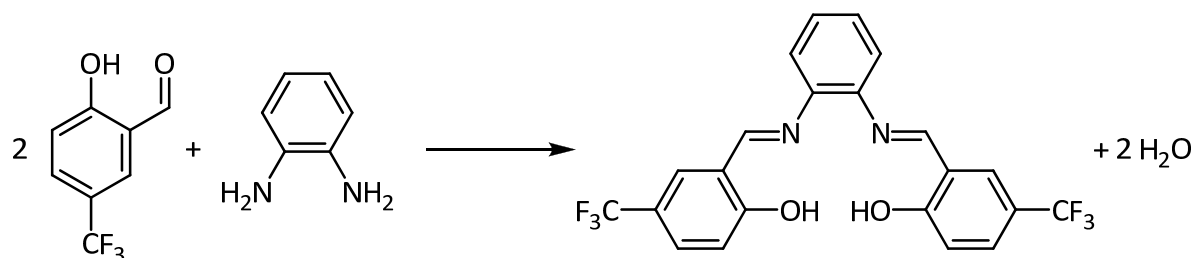
Ausbeute: 1.91 g, (83 %, Lit. 84 %), gelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.47 (br, 2 H, OH), 8.59 (s, 2 H, N=CH), 7.37 (d, $J = 2.4$ Hz, 2 H, 6- H_{Ar}), 7.23 (m, 2 H, 4- H_{Ar}), 7.14-7.18 (m, 4 H, 9+10- H_{Ar}), 1.36 (s, 18 H, C-(CH₃)₃), 1.25 (s, 18 H, C-(CH₃)₃).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.0 (C=N), 157.9 (C_{Ar}-OH), 142.1 (8-C_{Ar}), 139.6 (5-C_{Ar}), 136.5 (3-C_{Ar}), 127.5 (9-C_{Ar}), 126.6 (4-C_{Ar}), 126.1 (10-C_{Ar}), 119.1 (6-C_{Ar}), 117.7 (1-C_{Ar}), 34.4 (C-(CH₃)₃), 33.4 (C-(CH₃)₃), 30.8 (C-(CH₃)₃), 28.8 (C-(CH₃)₃).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 540 (97.3) [M^+].

7.4.2.22 Darstellung von *N,N*-Bis(5-trifluoromethylsalicyliden)-1,2-phenylen-diamin ($H_2(5-CF_3\text{-Salophen})$, L17)



Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-5-trifluoromethylbenzaldehyd^[11] (0.93 g, 4.89 mmol, 2.00 eq), 1,2-Phenyldiamin (0.26 g, 2.41 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.81 g, (91 %), gelber Feststoff.

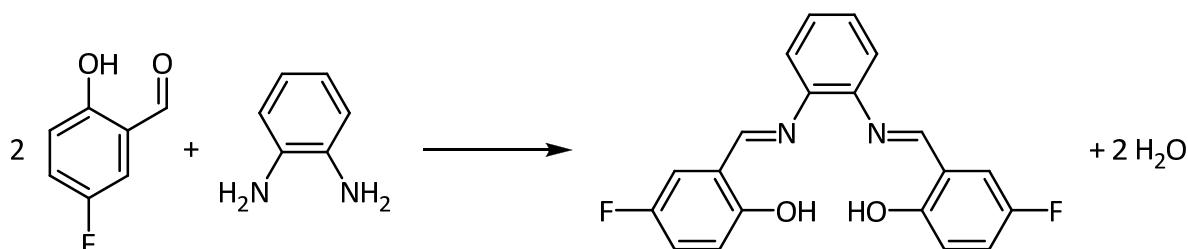
¹H-NMR: (300 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 13.54 (s, 2 H, OH), 9.07 (s, 2 H, N=CH), 8.14 (m, 2 H, 6- H_{Ar}), 7.75 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, 4- H_{Ar}), 7.44-7.54 (m, 4 H, 9+10- H_{Ar}), 7.14 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, 3- H_{Ar}).

¹³C-NMR: (75 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 163.4 (C=N), 162.2 (C_{Ar} -OH), 141.7 (8- C_{Ar}), 130.0 (4- C_{Ar}), 129.3 (Ar- CF_3), 129.2 (5- C_{Ar}), 128.6 (9- C_{Ar}), 120.0 (6- C_{Ar}), 119.7 (10- C_{Ar}), 119.6 (1- C_{Ar}), 118.6 (3- C_{Ar}).

¹⁹F-NMR: (282 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = -60.04 (s, 3 F, CF_3).

HMRS-ESI (MeOH): m/z (%) berechnet für $[C_{22}H_{14}F_6N_2O_2H_1]^+$ = 453.1032, gefunden $[M^+] = 453.1038$.

7.4.2.23 Darstellung von *N,N'*-Bis(5-fluorosalicyliden)-1,2-phenylendiamin (H₂(5-F-Salophen), L18)



Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-5-fluorobenzaldehyd^[11] (1.00 g, 7.14 mmol, 2.00 eq), 1,2-Phenylendiamin (0.39 g, 3.57 mmol, 1.00 eq).

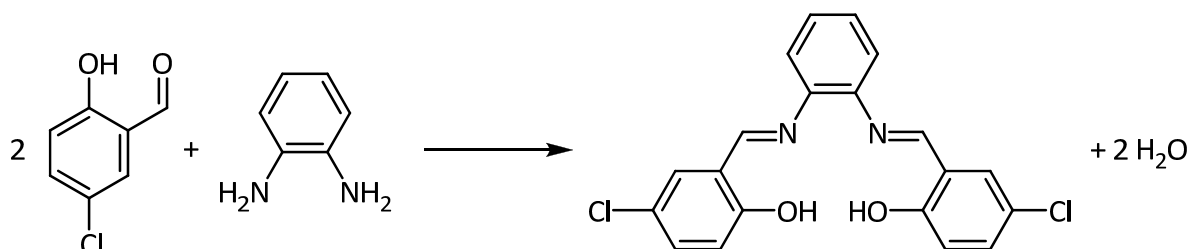
Ausbeute: 1.07 g, (85 %), gelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 12.65 (s, 2 H, OH), 8.97 (s, 2 H, N=CH), 7.59 (dd, *J* = 9.0, 3.2 Hz, 2 H, 6-*H_{Ar}*), 7.45-7.53 (m, 4 H, 9+10-*H_{Ar}*), 7.34 (td, *J* = 8.9, 8.5, 3.2 Hz, 2 H, 4-*H_{Ar}*), 7.01-7.06 (m, 2 H, 3-*H_{Ar}*).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 162.1 (C=N), 156.7 (C_{Ar}-OH), 155.6 (5-C_{Ar}), 142.1 (8-C_{Ar}), 127.9 (9-C_{Ar}), 120.4 (10-C_{Ar}), 119.8 (4-C_{Ar}), 119.7 (1-C_{Ar}), 117.9 (3-C_{Ar}), 116.4 (6-C_{Ar}).

HMRS-ESI (MeOH): m/z (%) berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{F}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}]^+ = 375.0916$, gefunden $[\text{M}^+] = 375.0918$.

7.4.2.24 Darstellung von *N,N'*-Bis(5-chlorosalicyliden)-1,2-phenylendiamin ($H_2(5\text{-Cl-Salophen})$, L19)^[198]



Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-5-chlorobenzaldehyd (1.90 g, 12.1 mmol, 2.00 eq), 1,2-Phenylendiamin (0.66 g, 6.10 mmol, 1.00 eq).

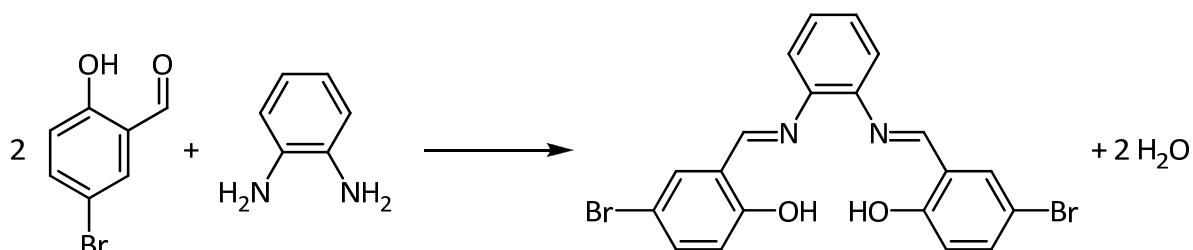
Ausbeute: 1.69 g, (72 %, Lit. 47 %), oranger Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 12.90 (s, 2 H, OH), 8.93 (s, 2 H, N=CH), 7.76-7.78 (m, 2 H, 6-*H*_{Ar}), 7.42-7.46 (m, 6 H, 4+9+10-*H*_{Ar}), 7.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, 3-*H*_{Ar}).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 162.4 (C=N), 159.2 (*C*_{Ar}-OH), 142.2 (8-*C*_{Ar}), 133.1 (4-*C*_{Ar}), 131.0 (6-*C*_{Ar}), 128.3 (9-*C*_{Ar}), 122.7 (10-*C*_{Ar}), 121.0 (5-*C*_{Ar}), 119.8 (1-*C*_{Ar}), 118.9 (3-*C*_{Ar}).

ESI-MS (MeOH): *m/z* (%) = 385.1 (19.3) [*M*⁺].

7.4.2.25 Darstellung von *N,N'*-Bis(5-bromosalicyliden)-1,2-phenylendiamin ($H_2(5\text{-Br-Salophen})$, L20)^[36, 198]



Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-5-bromobenzaldehyd (1.96 g, 9.80 mmol, 2.00 eq), 1,2-Phenylendiamin (0.52 g, 4.90 mmol, 1.00 eq).

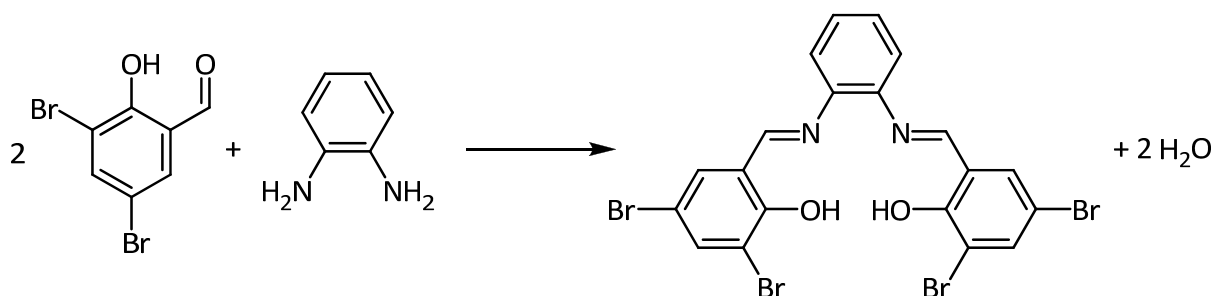
Ausbeute: 1.81 g, (78 %, Lit. 90 %), oranger Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 12.92 (br, 2 H, OH), 8.92 (s, 2 H, N=CH), 7.89 (d, *J* = 2.6 Hz, 2 H, 6-*H*_{Ar}), 7.42-7.46 (dd, *J* = 8.8, 2.6 Hz, 2 H, 4-*H*_{Ar}), 7.40-7.48 (m, 4 H, 9+10-*H*_{Ar}), 6.94 (d, *J* = 8.8 Hz, 2 H, 3-*H*_{Ar}).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 161.8 (C=N), 159.1 (*C*_{Ar}-OH), 141.6 (8-*C*_{Ar}), 135.3 (4-*C*_{Ar}), 133.4 (6-*C*_{Ar}), 127.7 (9-*C*_{Ar}), 121.1 (10-*C*_{Ar}), 119.3 (1-*C*_{Ar}), 118.8 (3-*C*_{Ar}), 109.5 (5-*C*_{Ar}).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 474 (100) [*M*⁺].

7.4.2.26 Darstellung von *N,N*'-Bis(3,5-dibromosalicyliden)-1,2-phenylendiamin (H₂(3,5-Br-Salophen), L21)^[199]



Darstellung nach AAV 1: 2-Hydroxy-3,5-dibromobenzaldehyd (2.88 g, 10.4 mmol, 2.00 eq), 1,2-Phenylendiamin (0.56 g, 5.19 mmol, 1.00 eq).

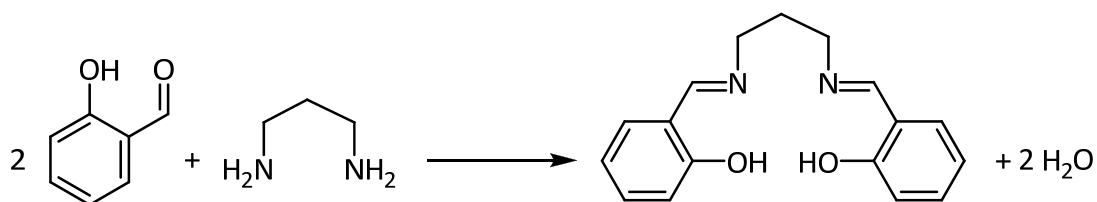
Ausbeute: 2.90 g, (89 %, Lit. k. A.), oranger Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 14.02 (s, 2 H, OH), 8.98 (s, 2 H, N=CH), 7.95 (dd, *J* = 8.2, 2.4 Hz, 4 H, 4+6-*H*_{Ar}), 7.48-7.56 (m, 4 H, 9+10-*H*_{Ar}).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 162.0 (C=N), 156.9 (*C*_{Ar}-OH), 140.5 (8-*C*_{Ar}), 137.6 (4-*C*_{Ar}), 133.9 (6-*C*_{Ar}), 128.4 (9-*C*_{Ar}), 121.1 (10-*C*_{Ar}), 119.9 (1-*C*_{Ar}), 111.5 (5-*C*_{Ar}), 109.3 (3-*C*_{Ar}).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 632 (58.9) [M^+].

7.4.2.27 Darstellung von *N,N*'-Bis(salicyliden)-1,3-propylendiamin (H_2 (Prop-Salen), L22)^[200]



Darstellung nach AAV 1: Salicylaldehyd (3.13 ml, 29.4 mmol, 2.00 eq), 1,3-Diaminopropan (1.23 ml, 14.7 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.74 g, (42 %, Lit. 99 %), gelber Feststoff.

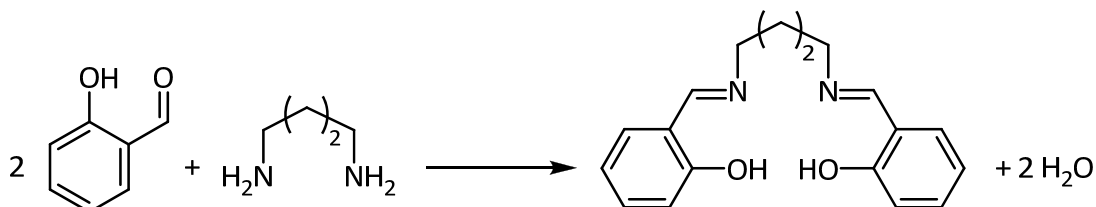
¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.48 (br, 2 H, OH), 8.32 (s, 2 H, N=CH), 7.26 (dd, J = 8.3, 1.7 Hz, 2 H, 4- H_{Ar}), 7.19 (dd, J = 7.6, 1.7 Hz, 2 H, 6- H_{Ar}), 6.92 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 3- H_{Ar}), 6.82 (dt, J = 7.5, 1.1 Hz, 2 H, 5- H_{Ar}), 3.67 (dt, J = 6.6, 0.9 Hz, 4 H, N-CH₂-CH₂), 2.07 (quin, J = 6.6 Hz, 2 H, CH₂-CH₂-CH₂).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.5 (C=N), 161.0 (C_{Ar}-OH), 132.4 (4-C_{Ar}), 131.5 (6-C_{Ar}), 118.7 (5-C_{Ar}), 116.9 (3-C_{Ar}), 65.9 (N-CH₂-CH₂), 20.4 (N-CH₂-CH₂).

Anm.: Das quartäre Kohlenstoffatom (1-C_{Ar}) wurde nicht detektiert.

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 282 (37.6) [M^+].

7.4.2.28 Darstellung von *N,N'*-Bis(salicyliden)-1,4-butyldiamin (H_2 (But-Salen), L23)^[64]



Darstellung nach AAV 1: Salicylaldehyd (2.71 ml, 25.4 mmol, 2.00 eq), 1,4-Diaminobutan (1.12 g, 12.7 mmol, 1.00 eq).

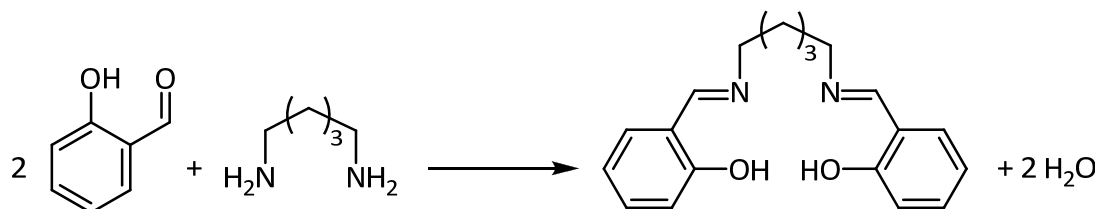
Ausbeute: 1.74 g, (85 %, Lit. 80-90 %), gelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.47 (br, 2 H, OH), 8.82 (s, 2 H, N=CH), 7.16-7.26 (m, 4 H, 4+6- H_{Ar}), 6.89 (d, J = 8.0 Hz, 2 H, 3- H_{Ar}), 6.80 (dd, J = 7.5, 1.1 Hz, 2 H, 5- H_{Ar}), 3.58 (m, 4 H, N-CH₂-CH₂), 1.74 (m, 4 H, N-CH₂-CH₂).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.9 (C=N), 161.2 (C_{Ar} -OH), 132.1 (3- C_{Ar}), 131.1 (6- C_{Ar}), 118.7 (1- C_{Ar}), 118.1 (5- C_{Ar}), 117.0 (3- C_{Ar}), 59.2 (N-CH₂-CH₂), 28.5 (N-CH₂-CH₂).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 296 (7.21) [M^+].

7.4.2.29 Darstellung von *N,N'*-Bis(salicyliden)-1,5-pentylendiamin (H_2 (Pen-Salen), L24)^[64]



7. EXPERIMENTELLER TEIL

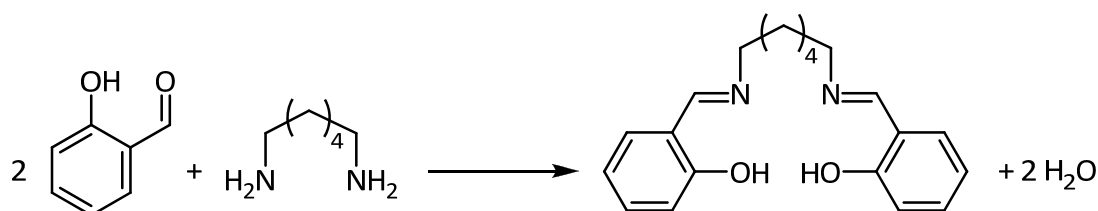
Darstellung nach AAV 1: Salicylaldehyd (2.09 ml, 19.6 mmol, 2 eq), 1,5-Diaminopentan (1.00 g, 9.79 mmol, 1 eq).

Ausbeute: 2.09 g, (69 %, Lit. 80-90 %), gelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.35 (br, 2 H, OH), 8.34 (s, 2 H, N=CH), 7.23-7.34 (m, 4 H, 4+6-*H*_{Ar}), 6.97 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, 3-*H*_{Ar}), 6.87 (dd, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 2 H, 5-*H*_{Ar}), 3.59-3.63 (m, 4 H, N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.71-1.81 (m, 4 H, N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.43-1.54 (m, 2 H, N-CH₂-CH₂-CH₂).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 310 (7.21), [M⁺].

7.4.2.30 Darstellung von *N,N'*-Bis(salicyliden)-1,6-hexylendiamin (H₂(Hex-Salen), L25)^[64]



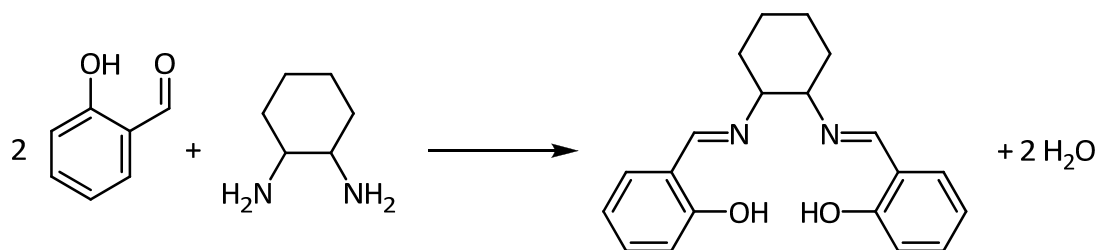
Darstellung nach AAV 1: Salicylaldehyd (2.45 ml, 23.0 mmol, 2 eq), 1,6-Diaminohexan (1.34 g, 11.5 mmol, 1 eq).

Ausbeute: 2.76 g, (74 %, Lit. 80-90 %), gelb-oranger Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.70 (br, 2 H, OH), 8.37 (s, 2 H, N=CH), 7.21-7.39 (m, 4 H, 4+6-*H*_{Ar}), 6.86-7.01 (m, 4 H, 3+5-*H*_{Ar}), 3.51-3.64 (m, 4 H, N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.69-1.78 (m, 4 H, N-CH₂-CH₂-CH₂), 1.40-1.50 (m, 4 H, N-CH₂-CH₂-CH₂).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 324 (4.05) [M⁺].

7.4.2.31 Darstellung von *N,N*'-Bis(salicyliden)-1,2-cyclohexylendiamin (H_2 (Salchxn), L28)^[201]



Darstellung nach AAV 1: Salicylaldehyd (4.00 ml, 3.80 mmol, 2.00 eq), 1,2-Diaminocyclohexan (2.28 ml, 1.90 mmol, 1.00 eq).

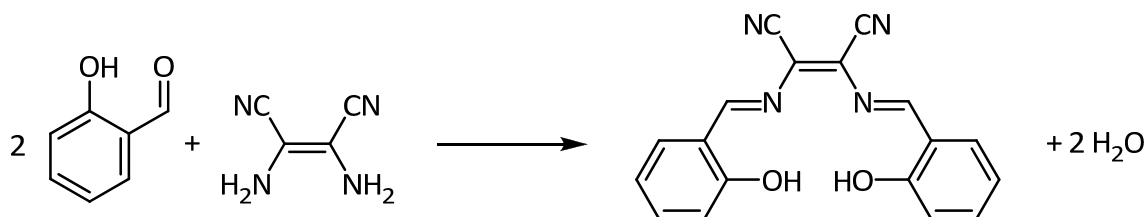
Ausbeute: 5.32 g, (90 %, Lit. 80 %), gelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.07 (br, 2 H, OH), 8.19 (s, 2 H, N=CH), 7.18 (dd, J = 8.3, 1.7 Hz, 2 H, 4- H_{Ar}), 7.09 (dd, J = 7.7, 1.4 Hz, 2 H, 6- H_{Ar}), 6.83 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 3- H_{Ar}), 6.73 (dd, J = 7.5, 1.0 Hz, 2 H, 5- H_{Ar}), 3.29-3.38 (m, 2 H, N-CH), 1.86-1.98 (m, 4 H, CH-CH₂-CH₂), 1.65-1.80 (m, 2 H, CH-CH₂-CH₂), 1.42-1.56 (m, 2 H, CH-CH₂-CH₂).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.9 (C=N), 161.1 (C_{Ar} -OH), 132.5 (4- C_{Ar}), 132.4 (6- C_{Ar}), 131.7 (1- C_{Ar}), 118.8 (5- C_{Ar}), 116.9 (3- C_{Ar}), 72.6 (N-CH-CH₂), 33.2 (CH-CH₂), 24.3 (N-CH-CH₂-CH₂).

ESI-MS (70 eV): m/z (%) = 323.1 (100) [M+H⁺].

7.4.2.32 Darstellung von *N,N*'-Bis(salicyliden)-1,2-diaminomalonodinitril (H_2 (Damnsalen), L29)^[202]



Darstellung nach AAV 1: Salicylaldehyd (2.37 ml, 22.2 mmol, 2 eq), 1,2-Diaminomalonodinitril (1.20 g, 11.1 mmol, 1 eq).

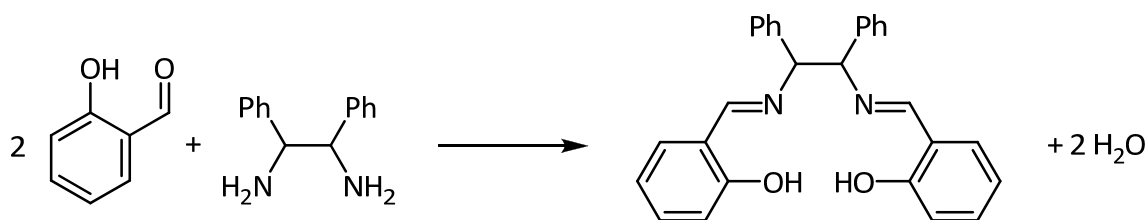
Ausbeute: 2.10 g, (60 %, Lit. 13 %), gelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 10.80 (s, 2 H, OH), 8.41 (s, 2 H, N=CH), 7.31 (dd, J = 8.0, 1.6 Hz, 2 H, 6- H_{Ar}), 6.88 (dd, J = 8.0, 1.6 Hz, 2 H, 4- H_{Ar}), 6.83-6.88 (m, 4 H, 3+5- H_{Ar}).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 158.0 (C=N), 157.1 (C_{Ar} -OH), 132.4 (4- C_{Ar}), 130.9 (6- C_{Ar}), 125.3 (5- C_{Ar}), 118.8 (1- C_{Ar}), 115.9 (3- C_{Ar}), 113.4 (R_2C -CN), 112.6 (R_2C -CN), 102.8 (C=C).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 316 (75.6) [M^+].

7.4.2.33 Darstellung von *N,N*'-Bis(salicyliden)-1,2-diphenylethylendiamin ($H_2(Mdpsalen)$, L30)^[203]



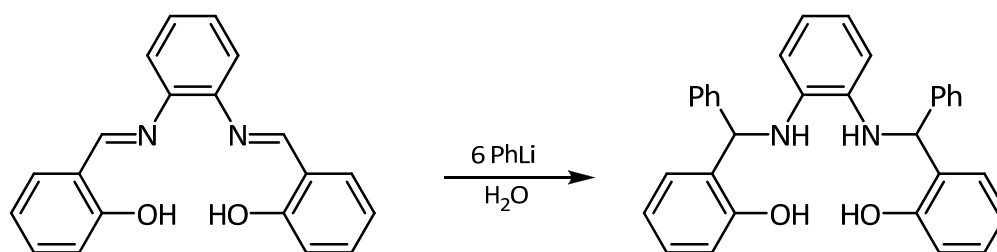
Darstellung nach AAV 1: Salicylaldehyd (1.00 ml, 9.42 mmol, 2 eq), *meso*-1,2-diphenylethylendiamin (1.00 g, 4.71 mmol, 1 eq).

Ausbeute: 1.40 g, (71 %, Lit. 84 %), gelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.06 (s, 2 H, OH), 8.01 (s, 2 H, N=CH), 7.15-7.23 (m, 12 H, H_{Ar}), 6.99 (dd, J = 7.7, 1.6 Hz, 2 H, H_{Ar}), 6.85 (d, J = 7.9, Hz, 2 H, H_{Ar}), 6.73 (dd, J = 7.7, 1.0 Hz, 2 H, H_{Ar}), 4.68 (s, 2 H, Ar-CH-CH-Ar).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 165.8 (C=N), 160.8 (C_{Ar} -OH), 139.5 (C_{Ar}), 132.5 (C_{Ar}), 131.7 (C_{Ar}), 128.5 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 127.8 (C_{Ar}), 118.7 (C_{Ar}), 116.8 (C_{Ar}), 79.9 (Ar-CH-CH-Ar).

FD-MS: m/z (%) = 420 (100) [M^+].

7.4.2.34 Darstellung von *N,N'*-Bis(2-hydroxybenzophenyl)-1,2-phenyldiamin

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[50] Zu einer auf 0°C vorgekühlten Suspension aus 50 ml Ether und 1.00 g H₂Salophen (2.60 mmol, 1.00 eq) wurden vorsichtig 10 ml Phenyllithium (2.0 molar in Hexan, 18 mmol, 6.00eq) zugetropft und drei Stunden rühren gelassen. Es erfolgte ein Farbumschlag nach Rot. Anschließend wurde eine weitere Stunde bei RT nachgerührt und mit wenig Wasser das überschüssige Phenyllithium gequenchst. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet.

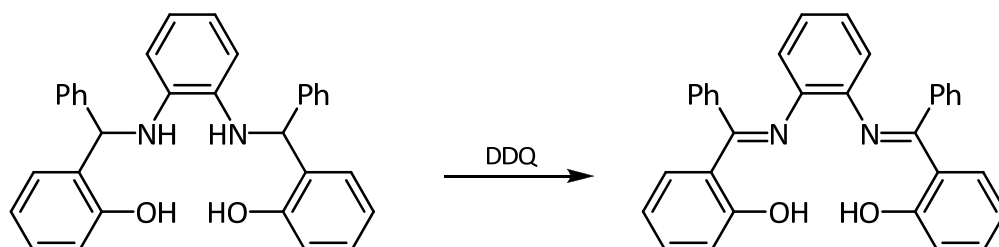
Ausbeute: 1.20 g, (98 %, Lit. k. A.), weißer Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 9.64 (s, 1 H, OH), 9.63 (s, 1 H, OH), 7.17-7.49 (m, 12 H, *H*_{Ar}), 7.02-7.07 (m, 2 H, *H*_{Ar}), 6.73-6.84 (m, 4 H, *H*_{Ar}), 6.40 (s, 4 H, *H*_{Ar} + NH), 5.93 (s, 1 H, Ph₂CH-N), 5.91 (s, 1 H, Ph₂CH-N).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 154.6 (*C*_{Ar}-OH), 143.7 (*C*_{Ar}), 136.1 (*C*_{Ar}), 129.5 (*C*_{Ar}), 129.1 (*C*_{Ar}), 128.3 (*C*_{Ar}), 127.9 (*C*_{Ar}), 127.8 (*C*_{Ar}), 127.6 (*C*_{Ar}), 126.8 (*C*_{Ar}), 119.3 (*C*_{Ar}), 117.9 (*C*_{Ar}), 115.4 (*C*_{Ar}), 112.5 (*C*_{Ar}), 69.8 (Ph₂CH-N).

EI-MS (70 eV): *m/z* (%) = 472 (11.5) [*M*⁺].

7.4.2.35 Synthese von *N,N'*-Bis(2-hydroxybenzophenyliden)-1,2-phenyldiamin ($H_2(\alpha\text{-Ph-Salophen})$, L39)^[39]



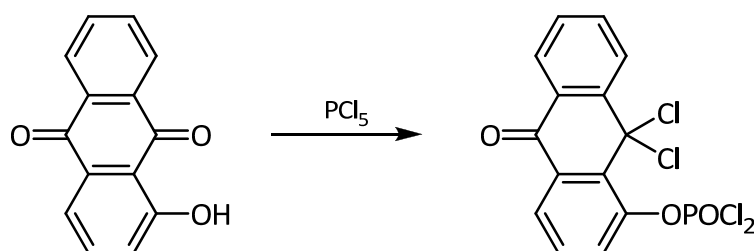
Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[51] Eine Suspension aus 1.41 g *N,N'*-Bis(2-hydroxybenzophenyl)-1,2-phenyldiamin (2.97 mmol, 1.00 eq), 1.50 g DDQ (6.67 mmol, 1.20 eq) und 50 ml Benzol wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei separierte sich ein roter Feststoff. Nachdem die Mischung auf RT gebracht wurde, wurde das überschüssige DDQ durch Reaktion mit 10 ml einer 10 %igen Natriumthiosulfatlösung zerstört. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 0.50 g, (36 %, Lit. k. A.), gelb-oranger Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 14.20 (s, 2 H, OH), 7.15-7.24 (m, 8 H, H_{Ar}), 6.91-7.00 (m, 8 H, H_{Ar}), 6.56-6.62 (m, 4 H, H_{Ar}), 6.36-6.39 (m, 2 H, H_{Ar}).

¹³C-NMR: (75 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 173.8 (C=N), 162.6 (C_{Ar} -OH), 138.4 (C_{Ar}), 132.3 (C_{Ar}), 131.3 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 127.5 (C_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 127.1 (C_{Ar}), 123.5 (C_{Ar}), 121.6 (C_{Ar}), 118.8, 117.0 (C_{Ar}), 116.9 (C_{Ar}).

HMRS-ESI (MeOH): m/z (%) berechnet für $[C_{32}H_{24}N_2O_2]^+$ = 469.1911, gefunden $[M^+]$ = 469.1913.

7.4.2.36 Darstellung von 1-Dichlorophosphoryloxy-9,9-dichloro-10-anthron^[151]

Eine Mischung von 2.24 g 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon (10.0 mmol, 1.00 eq) und 2.08 g PCl_5 (10.0 mmol, 1.00 eq) wurde 45 min in 24 ml trockenem Benzol erhitzt. Es erfolgte ein Farbumschlag von Orange nach Kirschrot. Nach 10 min schlug die Farbe wieder nach orange um und der intermediär entstandene Feststoff löste sich wieder auf. Nachdem die Lösung auf RT gekühlt wurde, wurde Aktivkohle zugesetzt und abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde eingengt und zum Ausfällen des Produktes Hexan zugegeben.

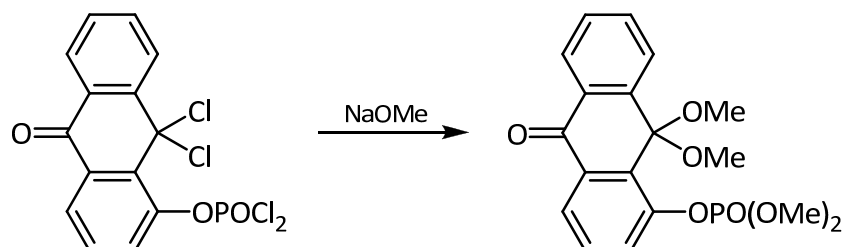
Ausbeute: 2.50 g, (63 %, Lit. 67 %), blassgelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.28 (m, J = 8.3, 8.2, 7.4, 7.1, 1.1 Hz, 3 H, H_{Ar}), 8.01 (td, J = 8.2, 1.4 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.84 (dt, J = 8.3, 7.4, 1.5 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.70 (t, J = 8.2 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.60 (dt, J = 8.1, 7.1, 1.0 Hz, 1 H, 3- H_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 179.8 (C=O), 148.6 (C_{Ar} -OPOCl₂), 144.5 (C_{Ar}), 135.0 (C_{Ar}), 131.6 (C_{Ar}), 130.3 (C_{Ar}), 130.0 (C_{Ar}), 129.5 (C_{Ar}), 126.5 (C_{Ar}), 125.7 (C_{Ar}), 125.5 (C_{Ar}), 125.2 (C_{Ar}), 75.7 (CCl_2).

$^{31}\text{P-NMR}$: (121 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 1.0.

7.4.2.37 Darstellung von 1-Dimethoxyphosphoryloxy-9,9-dimethoxy-10-anthron^[151]



Eine Suspension aus 0.52 g 1-Dichlorophosphoryloxy-9,9-dichloro-10-anthron (1.00 mmol, 1.00 eq) und 2 g Na_2CO_3 (19.0 mmol, 19.0 eq) in 20 ml trockenem Methanol wurde 45 min unter Rückfluss erhitzt. Dabei verfärbte sich die Suspension nach Orange. Nachdem die Mischung auf RT gebracht wurde, wurde diese auf 100 ml Wasser geschüttet. Das Produkt wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Benzol extrahiert. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es erfolgte keine weitere Aufreinigung.

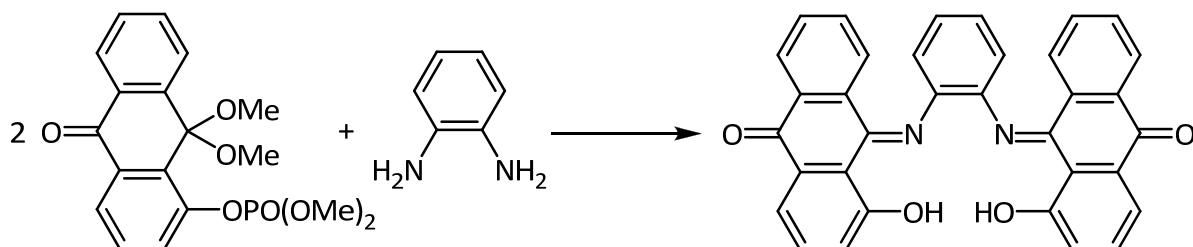
Ausbeute: 0.37 g, (75 %, Lit. 74 %), hellgelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.20 (dt, $J = 8.8$, 1.0 Hz, 2 H, H_{Ar}), 8.12 (d, $J = 7.8$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.70-7.75 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.41 (t, $J = 8.0$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.14 (dd, $J = 8.1$, 1.1 Hz, 1 H, H_{Ar}), 3.91 (s, 6 H, $\text{C}(\text{OCH}_3)_2$), 2.89 (s, 6 H, $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 181.7 ($\text{C}=\text{O}$), 149.2 ($\text{C}_{Ar}\text{-OPO}(\text{OMe})_2$), 141.0 (C_{Ar}), 132.5 (C_{Ar}), 131.1 (C_{Ar}), 130.7 (C_{Ar}), 130.0 (C_{Ar}), 129.4 (C_{Ar}), 128.2 (C_{Ar}), 127.0 (C_{Ar}), 126.4 (C_{Ar}), 125.7 (C_{Ar}), 123.9 (C_{Ar}), 122.2 (C_{Ar}), 99.7 ($\text{C}(\text{OCH}_3)_2$), 55.2 ($\text{C}(\text{OCH}_3)_2$), 51.9 ($\text{P}(\text{OCH}_3)_2$).

$^{31}\text{P-NMR}$: (121 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -6.5.

7.4.2.38 Darstellung von *N,N*-Bis(1-hydroxyanthrachinoly)-1,2-phenylen- diamin (H₂Anthraphen, L40)



In 20 ml trockenem Ethanol wurden 1.00 g 1-Dimethoxyphosphoryloxy-9,9-dimethoxy-10-anthron (2.64 mmol, 2.00 eq) gelöst und 0.14 g 1,2-Phenylendiamin (1.32 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Die Lösung wurde 3 h in der Siedehitze gerührt, wobei sich zuerst ein dunkelvioletter Niederschlag bildete (Monokondensat), der sich wieder löste. Nach 2.5 h schied sich ein roter Feststoff ab, der abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.52 g, (75 %), roter Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 13.32 (s, 2 H, OH), 8.02 (dd, J = 7.8, 1.1 Hz, 2 H, 5-*H_{Ar}*), 7.50-7.57 (m, 6 H, 4+6+8-*H_{Ar}*), 7.39 (t, J = 8.2, 7.7 Hz, 2 H, 3-*H_{Ar}*), 7.26-7.32 (m, 4 H, 7+13-*H_{Ar}*), 7.15-7.19 (m, 2 H, 12-*H_{Ar}*), 6.93 (dd, J = 8.2, 0.9 Hz, 2 H, 2-*H_{Ar}*).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 181.5 (C=O), 161.8 (C=N), 160.8 (*C_{Ar}*-OH), 136.5 (11-*C_{Ar}*), 133.5 (3-*C_{Ar}*), 132.6 (7-*C_{Ar}*), 132.5 (5'-*C_{Ar}*), 132.4 (6-*C_{Ar}*), 131.5 (8'-*C_{Ar}*), 130.0 (4'-*C_{Ar}*), 127.8 (5-*C_{Ar}*), 127.1 (8-*C_{Ar}*), 126.7 (13-*C_{Ar}*), 123.6 (2-*C_{Ar}*), 122.2 (12-*C_{Ar}*), 118.7 (4-*C_{Ar}*), 117.6 (1'-*C_{Ar}*).

HMRS-APCI (MeOH): m/z (%) berechnet für [C₃₄H₂₀N₂O₄H]⁺ = 520.1176, gefunden [M⁺] = 520.1173.

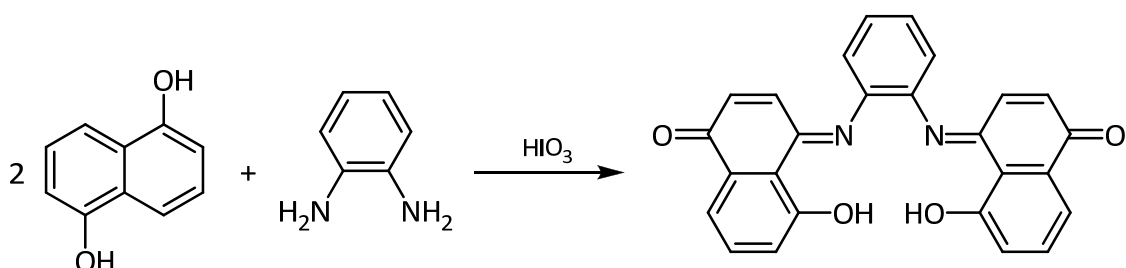
IR-Spektroskopie (ATR, KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3250 (b), 1667 (s), 1590 (s), 1554 (m), 1489 (m), 1346 (m), 1290 (s), 1274 (s), 1227 (m), 1157 (w), 1111 (w), 1015 (w), 883 (m), 860 (w), 829 (w), 786 (m), 766 (w), 710 (m), 657 (w), 618 (w), 536 (w), 524 (w), 471 (w), 435 (w).

Elementaranalyse: $C_{34}H_{20}N_2O_4$ (520.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 78.45 H 3.87 N 5.38

gefunden: C 78.11 H 4.00 N 5.21.

7.4.2.39 Darstellung von *N,N'*-Bis(5-hydroxy-1,4-naphthochinoly)-1,2-phenylen-diamin (H_2 Juglophen, L41)



Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[146] 1.00 g 1,2-Phenylendiamin (9.25 mmol, 1.00 eq) und 3.23 g 1,5-Dinaphthol (20.2 mmol, 2.20 eq) wurden in 150 ml Ethanol gelöst. Anschließend wurden 3.53 g Iodsäure (20.2 mmol, 2.20 eq), gelöst in 40 ml Wasser, zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde 2 h bei RT gerührt, wobei sich ein rotbrauner Feststoff abschied, der abfiltriert und mit Wasser sowie Ethanol gewaschen wurde.

Ausbeute: 3.00 g, (77 %), rotbrauner Feststoff.

1H -NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 13.34 (s, 2 H, OH), 7.58 (dd, 2 H, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 2- H_{Ar}), 7.43 (t, $J = 8.0$ Hz, 2 H, 8- H_{Ar}), 7.32 (dd, $J = 5.8, 3.4$ Hz, 2 H, 9- H_{Ar}), 7.17-7.19 (m, 4 H, 11+12- H_{Ar}), 7.00 (dd, $J = 5.8, 3.4$ Hz, 2 H, 7- H_{Ar}), 6.64 (d, $J = 10.4$ Hz, 3-H).

^{13}C -NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 184.6 (C=O), 161.0 (C=N), 160.8 (C_{Ar} -OH), 138.3 (11- C_{Ar}), 136.0 (3- C_{Ar}), 133.7 (2- C_{Ar}), 131.4 (9- C_{Ar}), 130.0 (7- C_{Ar}), 127.1 (12- C_{Ar}), 124.0 (6- C_{Ar}), 123.3 (13- C_{Ar}), 118.6 (8- C_{Ar}), 115.4 (10- C_{Ar}).

HMRS-ESI (MeOH): m/z (%) berechnet für $[C_{26}H_{16}N_2O_4Na]^+ = 443.1002$, gefunden $[M+Na^+] = 443.1006$.

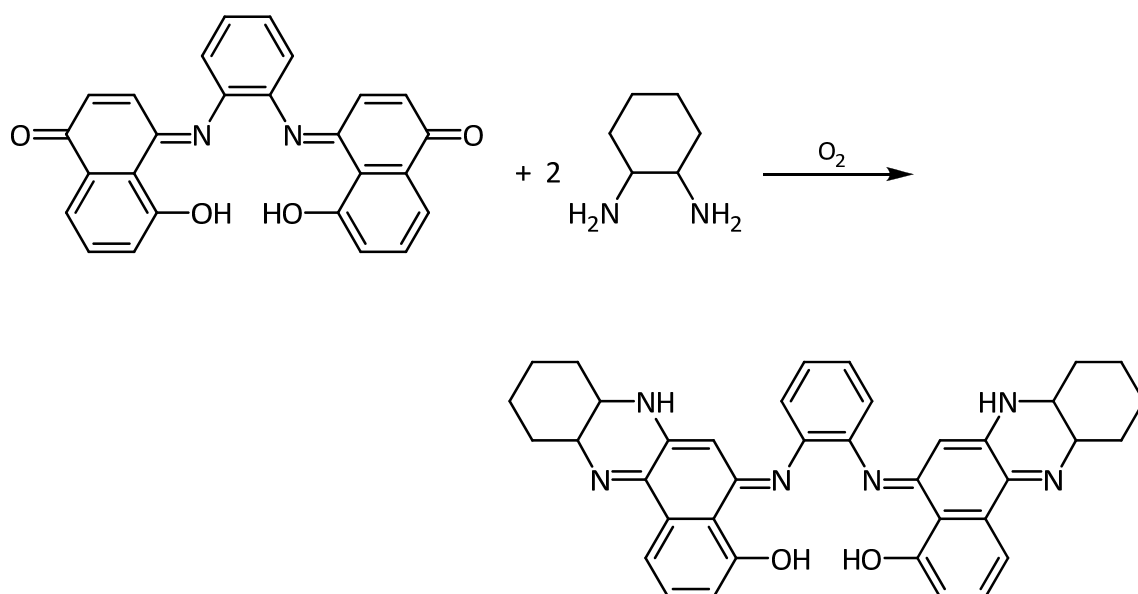
Elementaranalyse: $C_{26}H_{16}N_2O_4$ (420.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 74.28 H 3.84 N 6.66

gefunden: C 55.16 H 2.92 N 4.45 I 21.76.

Anm.: Die starken Abweichungen der Elementaranalyse sind vor allem auf iodhaltige Verunreinigungen zurückzuführen, die nicht gänzlich entfernt werden konnten (siehe Kapitel 5).

7.4.2.40 Darstellung von Di-1,2-diaminocyclohexyl-juglophen ($H_2Dcjuglophen$)



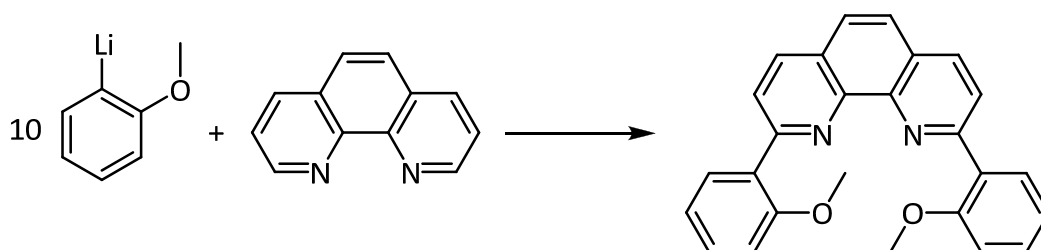
In 10 ml THF wurden 0.29 g $H_2Juglophen$ (0.69 mmol, 1.00 eq) gelöst und 0.15 g 1,2-Diaminocyclohexan (1.38 mmol, 2.00 eq) zugegeben und über Nacht rühren gelassen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

Ausbeute: k.A., braun-schwarzer Feststoff.

HMRS-ESI (MeOH): m/z (%) berechnet für $[C_{38}H_{34}N_6O_2H]^+ = 609.2973$, gefunden $[M^+] = 609.2968$.

Anm.: Die Substanz war in allen gängigen Lösungsmitteln nicht hinreichend löslich.

7.4.2.41 Darstellung von 2,9-Bis-(2-methoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin^[74]

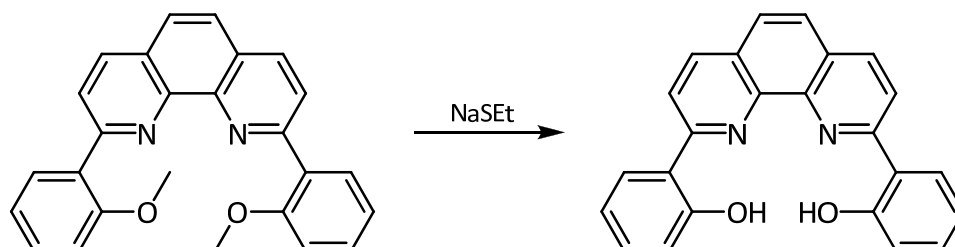


In 200 ml Toluol wurden 2.80 g 1,10-Phenanthrolin-Hydrat (13.9 mmol, 1.00 eq) gelöst und mit 15.8 g 2-Lithioanisol (139 mmol, 10.0 eq), gelöst in 90 ml Diethylether, versetzt, wobei die Lösung sich weinrot verfärbte. Der Diethylether wurde abdestilliert und die verbleibende Mischung wurde für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt und danach die Reaktion durch Zugabe von 100 ml Wasser gestoppt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden für 3 h über 110 g Braunstein gerührt, anschließend über Natriumsulfat getrocknet und feste Bestandteile abgetrennt. Nach Einengen unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt erhalten. Die Substanz wurde an Kieselgel (Et₂O/DCM 9:1, $R_f = 0.4$) aufgereinigt.

Ausbeute: 1.50 g, (70 %, Lit. 52 %), gelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.41-8.50 (m, 4 H, H_{Ar}), 8.32 (dd, $J = 7.6, 1.2$ Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.92 (s, 2 H, H_{Ar}), 7.48 (t, $J = 7.8$ Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.22 (t, $J = 7.5$ Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.08 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, H_{Ar}), 3.94 (s, 6 H, OCH₃).

7.4.2.42 Darstellung von 2,9-Bis-(2-hydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin ($H_2Bpphen$, L42)^[74]



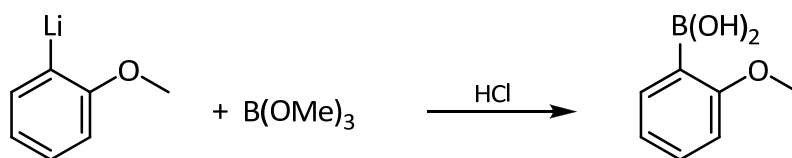
Unter Schutzgas wurden 1.00 g 2,9-Bis(2-methoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (2.55 mmol, 1.00 eq) in 30 ml DMF gelöst und 1.10 g NaSEt (20.0 mmol, 7.84 eq) zugegeben. Anschließend wurde 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf RT gekühlt wurde, wurde das überschüssige NaSEt mit einer NaOH/H₂O₂-Lösung vernichtet. Dabei fiel das Produkt als gelber Feststoff an. Die alkalische Mischung wurde mit verdünnter H₂SO₄ auf pH 7 eingestellt und das Produkt abfiltriert. Die Aufreinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Ethanol.

Ausbeute: 1.50 g, (84 %, Lit. 46 %), gelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 13.92 (s, 2 H, OH), 8.67 (dd, *J* = 8.8, 1.0 Hz, 4 H, *H*_{Ar}), 8.29 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 8.10 (s, 2 H, *H*_{Ar}), 7.42 (dt, *J* = 8.3, 7.3, 1.4 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 7.06 (m, 2 H, *H*_{Ar}).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 159.0 (*C*_{Ar}-OH), 157.1 (*C*_{Ar}-OH), 141.6 (*C*_{Ar}), 138.3 (*C*_{Ar}), 131.9 (*C*_{Ar}), 128.6 (*C*_{Ar}), 127.3 (*C*_{Ar}), 126.2 (*C*_{Ar}), 121.3 (*C*_{Ar}), 120.4 (*C*_{Ar}), 119.1 (*C*_{Ar}), 117.8 (*C*_{Ar}).

ESI-MS (MeOH): *m/z* (%) berechnet für [C₂₄H₁₇N₂O₂]⁺ = 365.1285, gefunden [M⁺] = 365.1286.

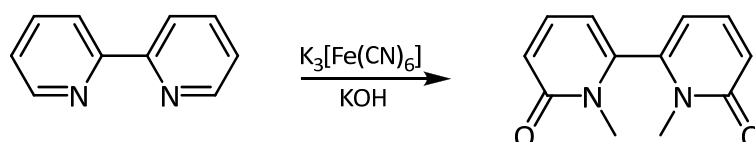
7.4.2.43 Darstellung der 2-Methoxyphenylboronsäure^[204]

Die Synthese wurde in Anlehnung an die Literatur durchgeführt.^[204] Es wurden 10.5 g 2-Lithioanisole (92.0 mmol, 1.00 eq) in 75 ml Diethylether gelöst und sofort auf -78°C gekühlt. Im Anschluss wurden 15 ml Trimethylborat (135 mmol, 1.50 eq) in 50 ml Et₂O tropfenweise zugegeben und über Nacht auftauen gelassen. Die Reaktion wurde mit ges. NH₄Cl-Lösung gequentscht, die organische Phase im Vakuum entfernt sowie der pH-Wert der wässrigen Phase auf 3 eingestellt. Nun wurde mit DCM dreimal extrahiert, die organische Phase mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Beim Entfernen des Lösungsmittels begann die Substanz auszukristallisieren.

Ausbeute: 4.37 g, (31 %, Lit. 59 %), farblose Kristalle.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.87 (dd, J = 7.8, 1.3 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.46 (dt, J = 8.3, 7.4, 1.9 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.05 (dt, J = 7.4, 0.8 Hz, 1 H, H_{Ar}), 6.92 (d, J = 8.3 Hz, 1 H, H_{Ar}), 6.44 (s, 2 H, B-OH), 3.92 (s, 3 H, O-CH₃).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.5 (C_{Ar} -OCH₃), 136.8 (C_{Ar}), 132.8 (C_{Ar}), 121.2 (C_{Ar}), 110.0 (C_{Ar}), 55.5 (O-CH₃).

7.4.2.44 Darstellung von 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-6,6'-(1H, 1H')dion^[205]

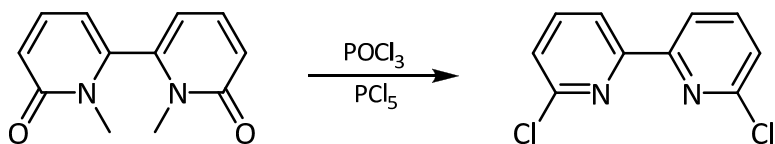
7. EXPERIMENTELLER TEIL

Eine Mischung aus 20.0 g 2,2'-Bipyridin (128 mmol, 1.00 eq) und 70.0 ml Dimethylsulfat (740 mmol, 6 eq) wurde eine Stunde lang bei 100°C gerührt, bevor sie auf RT gekühlt und mittels Zugabe von 200 ml Ether ein weißer Feststoff ausgefällt wurde. Dieser wurde ohne weitere Aufreinigungsschritte verwendet. Im Anschluss wurde zu einer eiskalten Lösung aus 120 g Kalium-(III)-hexacyanoferrat in 400 ml Wasser, 500 ml einer 7.5 M Natriumhydroxidlösung sowie der in 500 ml gelöste weiße Feststoff vorsichtig zugetropft, so dass die Temperatur 5°C nicht überstieg. Nachdem 15 min gerührt wurde, wurde der pH-Wert mittels HCl auf 8 bis 9 eingestellt und mit Chloroform mehrmals extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Benzol konnte die Substanz rein erhalten werden.

Ausbeute: 16.3 g, (59 %, Lit. 65 %), weißer Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.29 (dd, J = 9.3, 6.7 Hz, 2 H, H_{Ar}), 6.61 (d, J = 9.2 Hz, 2 H, H_{Ar}), 6.12 (d, J = 6.7 Hz, 2 H, H_{Ar}), 3.21 (s, 6 H, N-CH₃).

7.4.2.45 Darstellung von 6,6'-Dichloro-2,2'-bipyridin^[205]



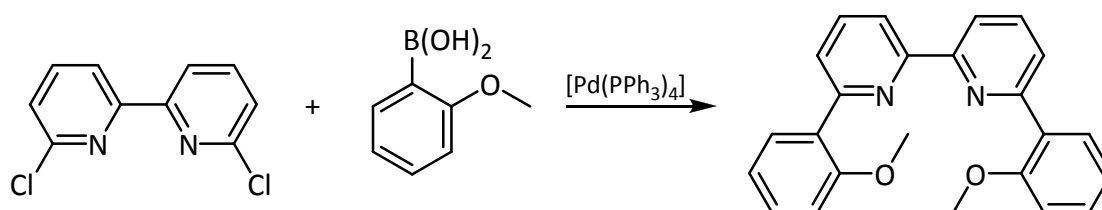
7.00 g 1,1'-Dimethyl-2,2'-bipyridin-6,6'-(1H, 1H')dion (32.4 mmol, 1.00 eq), 15.0 g PCl₅ und 140 ml POCl₃ wurden 20 h unter Rückfluss erhitzt. Die flüssigen Bestandteile wurden abdestilliert und der Rückstand vorsichtig mit Ammoniak versetzt. Der entstandene Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 6.76 g, (93 %, Lit. 99 %), weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.35 (dd, J = 7.8, 0.8 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.78 (t, J = 7.8 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.36 (dd, J = 7.8, 0.8 Hz, 2 H, H_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 155.2 (C_{Ar}), 151.0 (C_{Ar}), 139.6 (C_{Ar}), 124.8 (C_{Ar}), 119.8 (C_{Ar}).

7.4.2.46 Darstellung von 6,6'-Bis(2-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin^[81]

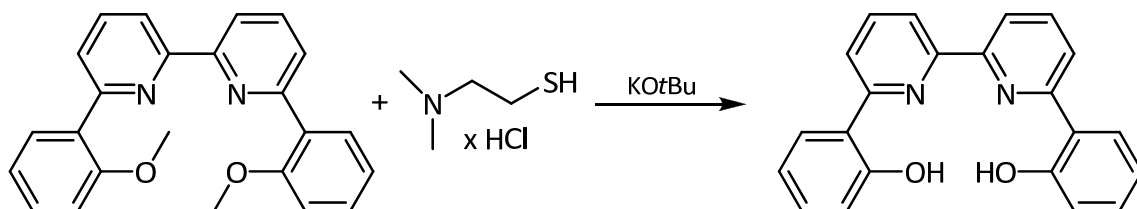


Unter Schutzgas wurden 0.36 g $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ und 1.03 g 6,6'-Dichlorobipyridin (4.60 mmol, 1.00 eq) in 40 ml DME gelöst und für 10 min gerührt. Anschließend wurden über eine Spritze 1.90 g 2-Methoxyphenylboronsäure (12.5 mmol, 2.70 eq), gelöst in 25 ml abs. Ethanol, sowie 10 ml einer 2 M Na_2CO_3 -Lösung zugegeben. Die Mischung wurde für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mittels Flashchromatographie (Kieselgel, $\text{DCM} \rightarrow \text{THF}$) aufgereinigt.

Ausbeute: 0.42 g, (25 %, Lit. 69 %), weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.86 (dd, J = 7.3, 1.8 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.42-7.48 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.04 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.19 (t, J = 7.3 Hz, 3 H, H_{Ar}), 6.92 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, H_{Ar}), 6.29 (s, 4 H, H_{Ar}), 3.92 (s, 6 H, O- CH_3).

7.4.2.47 Darstellung von 6,6'-Bis(2-hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin (H₂Bpbp, L43)^[81]

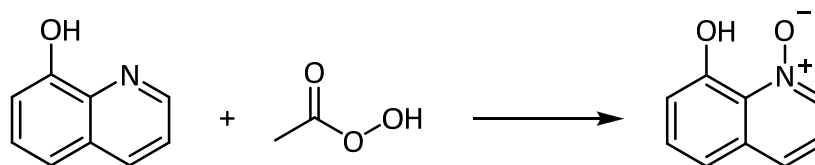


Die Synthese wurde in Anlehnung an die Literatur durchgeführt.^[82] In 10 ml trockenem DMF wurden 0.42 g 6,6'-Bis-(2-methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin gelöst und langsam zu einer auf 0°C vorgekühlten Suspension aus 3.10 g 2-(Dimethylamino)-ethanthiolhydrochlorid sowie 4.50 g Kalium-*tert*-butanolat in 20 ml THF getropft. Anschließend wurde 3 h in der Siedehitze gerührt. Nachdem die Lösung auf RT gekühlt wurde, wurde überschüssiges Spaltreagenz mit alkalischer H₂O₂-Lösung zerstört. Der pH-Wert der Suspension wurde auf 8 eingestellt und der entstandene Niederschlag abfiltriert.

Ausbeute: 0.30 g, (81 %, Lit. 80 %), gelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 13.38 (s, 2 H, OH), 8.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 8.22 (t, *J* = 7.9 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 8.11 (m, 4 H, *H*_{Ar}), 7.34 (m, 3 H, *H*_{Ar}), 7.00 (d, *J* = 7.8 Hz, 4 H, *H*_{Ar}).

7.4.2.48 Darstellung von 1-Oxy-8-hydroxychinolin^[153]



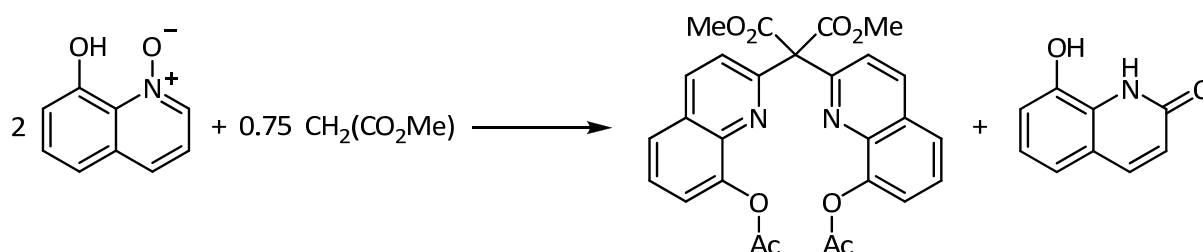
Es wurden 34.0 g 8-Hydroxychinolin (230 mmol, 1.00 eq.) in 350 ml CH₂Cl₂ vorgelegt und langsam, bei 0°C, mit 50 ml verdünnter Peressigsäure (290 mmol, 1.30 eq.) versetzt. Die

Reaktionslösung wurde für 3 h bei RT gerührt. Die wässrige Phase färbte sich Dunkelrot. Anschließend wurden vorsichtig 8.90 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (0.04 mol, 0.20 eq.) in 15 ml H_2O zugegeben. Die organische Phase wurde nacheinander mit 250 ml 1 M HCl, 150 ml ges. NaHCO_3 , 80 ml ges. K_2CO_3 und 150 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die nun gelb-braune Lösung wurde zur Reinigung mit 4 g Kieselgel und zum Trocknen mit Na_2SO_4 versetzt. Nach dem Filtrieren wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und die erhaltenen gelben Kristalle im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 25.9 g, (70 %, Lit. 85 %), gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 12.92 (br, 1 H, OH), 8.31 (dd, J = 6.0, 0.9 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.72 (dd, J = 8.6, 0.6 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.42 (t, J = 8.0 Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.20-7.25 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.00 (dd, J = 8.0, 1.1 Hz, 1 H, H_{Ar}).

7.4.2.49 Darstellung von Dimethyl-2,2-bis(8-acetoxy-chinolyl)malonat^[152]



Eine Suspension von 17.4 g 1-Oxy-8-hydroxychinolin (108 mmol) und 11.0 g Malonsäuredimethylester (83.3 mmol) in ca. 40 ml Essigsäureanhydrid wurde unter Schutzgas sieben Tage bei 25°C gerührt. Der gelben Reaktionsmischung wurden 25 ml MeOH zugegeben. Anschließend wurde für weitere 2 h bei 25°C gerührt, bevor ca. 50 ml H_2O zugegeben wurden. Nachdem der gebildete Niederschlag mit 100 ml Essigsäure (50 Vol %) und ca. 150 ml H_2O gewaschen wurde, wurde das Produkt in ca. 50 ml heißen Chloroform suspendiert und erneut filtriert. Der verbleibende Chinolonrückstand wurde in 23 ml heißem Aceton gelöst und mit 23 ml heißem H_2O versetzt. Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der

bei 130°C getrocknet wurde. Das Chloroformfiltrat wurde im Vakuum eingeeengt und der weiß-gelbe Rückstand (ca. 10.6 g) in ca. 150 ml heißem Aceton gelöst. Beim Abkühlen fiel etwas Chinolon aus. Es wurde über Nacht bei -30°C gelagert wurde, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Der weiße kristalline Niederschlag von Chinolon und Malonat wurde abfiltriert und bei 130°C getrocknet (2.57 g). Das Filtrat wurde erhitzt und mit 150 ml heißem Wasser versetzt. Es fiel ein feiner kristalliner weißer Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde (3.62 g). Im Filtrat bildete sich aufgrund der Wasserzugabe erneut ein Niederschlag, dieser wurde zusammen mit dem getrockneten Gemisch von Quinolone und Malonat in 42 ml heißen Aceton gelöst und bei 5°C für 72 h gelagert. Der entstandene Niederschlag von weißen Kristallen enthielt Malonat, der bei 130°C getrocknet wurde. Das gesamte Malonat wurde aus MeOH/CHCl₃ 1:3 umkristallisiert.

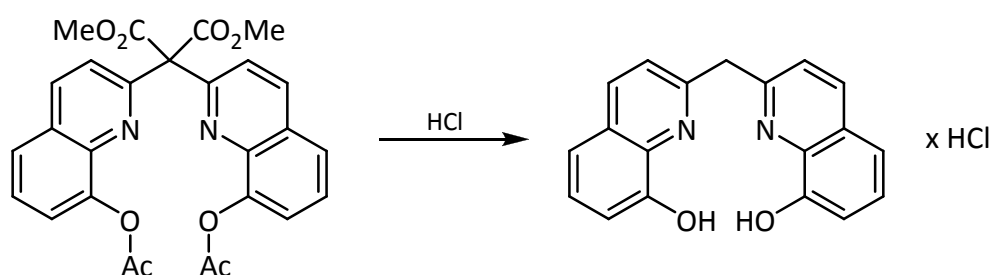
Ausbeute: 5.53 g, (29 %, Lit. 36 %), hellgelber Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.06 (d, J = 8.9 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.88 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.64 (dd, J = 8.9, 1.1 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.49 (t, J = 8.7, 7.6 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.40 (d, J = 3.8, 1.1 Hz, 2 H, H_{Ar}), 3.94 (s, 6 H, COOCH₃), 2.52 (s, 6 H, OCOCH₃).

¹³C-NMR: (75 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 169.4 (C_{Ar} -OOCH₃), 168.5 (C_{Ar} -OOCH₃), 157.1 (C_{Ar} -N), 147.5 (C_{Ar} -OOCH₃), 139.5 (C_{Ar}), 136.2 (C_{Ar}), 128.3 (C_{Ar}), 126.6 (C_{Ar}), 125.4 (C_{Ar}), 123.3 (C_{Ar}), 121.1 (C_{Ar}).

EI-MS (70eV): m/z = 460 (7.79) [M^+ -Ac], 418 (2.09) [M^+ -2 Ac].

7.4.2.50 Darstellung von 2,2'-Methylen-bis-(8-hydroxychinolin) (H_2Mbhq , L47)^[152]



7. EXPERIMENTELLER TEIL

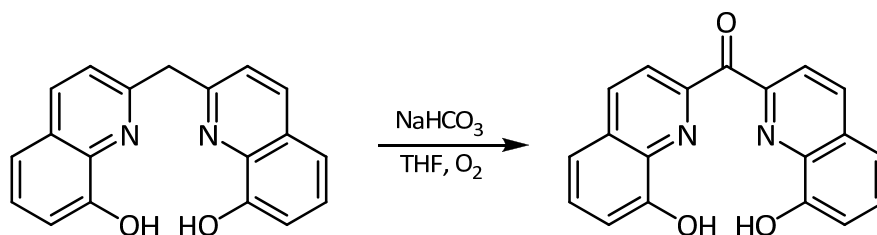
Unter Rückfluss wurden 3.07 g Dimethyl-2,2`-(8-acetoxy-chinoly)-malonat (8.7 mmol) zusammen mit 215 ml 20 %iger HCl erhitzt. Während der Reaktion wurde die weiße Suspension orange-gelb. Da sich die Suspension nicht vollständig löste, wurde die Reaktion über Nacht bei 90°C nachgerührt. Das heiße Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat bei RT über Nacht gelagert. Der gebildete gelbe Niederschlag wurde separiert, mit Aceton gewaschen und im Hochvakuum bei RT getrocknet. Der getrocknete Rückstand wurde aus MeOH/HCl_{konz.} 100:1 und unter Zugabe von weiterer konz. HCl umkristallisiert. Die gelben Kristalle wurden mit 20 %iger HCl und Aceton gewaschen und bei 130°C getrocknet. Durch weiteres Trocknen konnte das Molekül solvatfrei (2 H₂O, 1 HCl) als pinkfarbene Substanz erhalten.

Ausbeute: 1.44 g, (49 %, Lit. 95 %), gelber bzw. pinkfarbener Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.06 (d, J = 8.9 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.88 (d, J = 8.7 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.64 (dd, J = 8.9, 1.1 Hz, 2 H, H_{Ar}); 7.49 (t, J = 8.7, 7.6 Hz, 2 H, H_{Ar}); 7.40 (d, J = 3.8, 1.1 Hz, 2 H, H_{Ar}); 3.94 (s, 6 H, COOCH₃); 2.52 (s, 6 H, OCOCH₃).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 302 (100) [M^+].

7.4.2.51 Darstellung von Bis-(8-hydroxy-chinoly)-methanon (H₂Cbhq, L48)^[154]



Es wurden 1.50 g H₂Mbhq (4.97 mmol) in 250 ml THF gelöst und mit 150 ml einer gesättigten NaHCO₃-Lösung unterschichtet. Die organische Phase verfärbte sich langsam von gelb nach orange. Anschließend wurde 72 h rühren gelassen und die organische Phase abgetrennt,

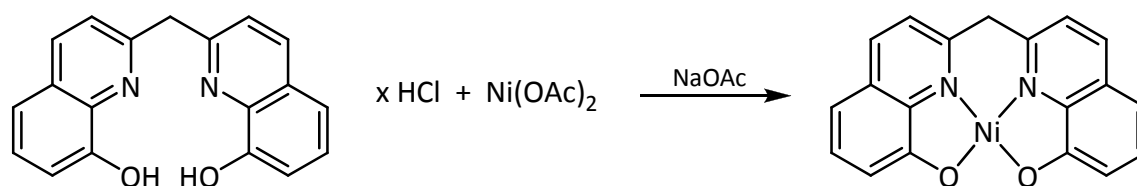
über Na_2SO_4 getrocknet sowie das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der so erhaltene rote Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.33 g, (85 %, Lit. 81 %), roter Feststoff.

^1H -NMR: (300 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 9.84 (s, 2 H, OH), 8.51 (d, J = 8.5 Hz, 2 H, H_{Ar}), 8.13 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.49-7.60 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.19 (d, J = 7.5 Hz, 2 H, H_{Ar}).

^{13}C -NMR: (75 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 193.3 (C=O), 154.0 (C_{Ar} -OH), 152.4 (C_{Ar} -N), 137.6 (C_{Ar}), 136.6 (C_{Ar}), 129.7 (C_{Ar}), 129.6 (C_{Ar}), 121.3 (C_{Ar}), 117.8 (C_{Ar}), 112.2 (C_{Ar}).

7.4.2.52 Darstellung von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]^{[152]}$



Unter Schutzgas wurden 2.14 g $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (8.60 mmol, 1.12 eq) mit 45 ml absolutiertem MeOH versetzt und unter Rühren auf 60°C erwärmt. H_2Mbhq (2.60 g, 7.67 mmol, 1.00 eq) wurde portionsweise zugegeben, wobei die klare grüne Lösung rostbraun wurde. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 60°C und über Nacht bei RT gerührt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wurde auf 70°C erwärmt und mit einer heißen Lösung von 2.11 g NaOAc in ca. 90 ml H_2O versetzt. Nach 2 h Rühren bei 70°C wurde der gelbbraune Niederschlag abfiltriert und mit ca. 150 ml heißen Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde bei 130°C getrocknet.

Ausbeute: 2.44 g, (88 %, Lit. 67 %), pinkfarbener Feststoff.

IR-Spektroskopie (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3045, 2870, 1574, 1508, 1460, 1439, 1392, 1368, 1332, 1302, 1280, 1140, 1111, 904, 828, 819, 768, 745, 731, 637, 541, 528.

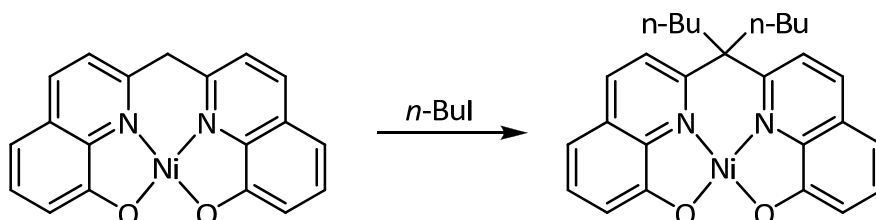
HMRS-ESI (MeOH): m/z (%) berechnet für $[\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{NiN}_2\text{O}_2\text{H}]^+ = 359.0325$, gefunden $[\text{M}^+] = 359.0328$.

Elementaranalyse: C₁₉H₁₂NiN₂O₂ (358.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 63.57 H 3.37 N 7.80

gefunden: C 62.82 H 3.86 N 7.40.

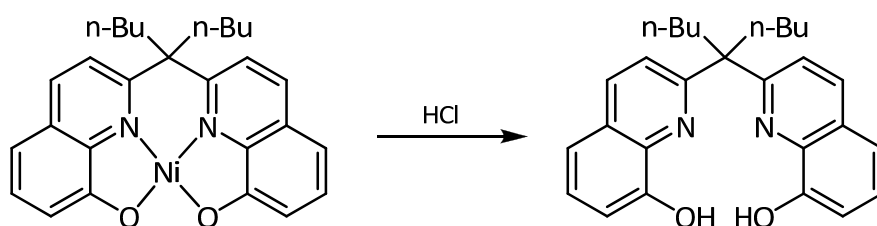
7.4.2.53 Darstellung von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Nbhq})]$



Die Synthese erfolgte in Analogie zu der literaturbekannten Verbindung H_2Pbhq .^[152] Unter Schutzgas wurde eine Suspension von $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Mbhq})]$ (2.7 g, 7.52 mmol, 1.00 eq) in 30 ml trockenem Methanol auf 50°C erhitzt. Diese wurde mit 9.00 ml *n*-Butyliodid (76.0 mmol, 10.0 eq) versetzt. Anschließend wurden 0.78 g Natriumhydroxid (19.5 mmol, 2.6 eq) in entgastem Wasser zugegeben und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und die Mutterlauge auf 350 ml dest. Wasser gegeben. Der zusätzlich entstandene Niederschlag wurde ebenfalls abgetrennt, die Niederschläge vereinigt, mit heißem Wasser gewaschen. Anschließend wurde die Substanz im HV getrocknet.

Ausbeute: 3.5 g, (99 %), rotbrauner Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 8.55 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 8.16 (d, *J* = 8.7 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 7.42 (t, *J* = 7.8, 7.4 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 7.06 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 6.78 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 2.44 (m, 4 H, C-CH₂), 1.03 (td, *J* = 13.9, 7.0 Hz, 4 H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.63 (t, *J* = 7.3 Hz, 6 H, CH₂-CH₂-CH₃), 0.57 (m, 4 H, CH₂-CH₂-CH₃).

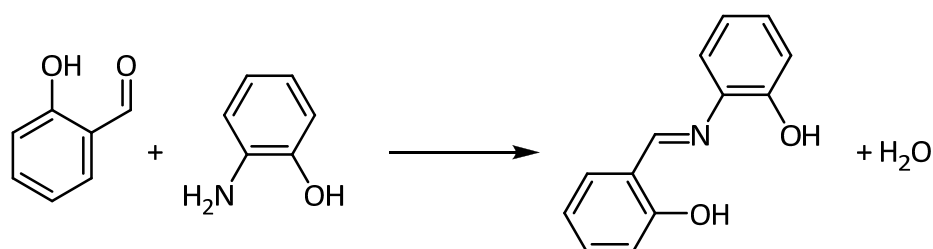
7.4.2.54 Darstellung von ($\text{H}_2(\text{Nbhq})$, L49)

Die Synthese erfolgte in Analogie zu der literaturbekannten Verbindung H_2Pbhq .^[152] Eine Suspension aus 3.32 g $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Nbhq})]$ (7.05 mmol, 1.00 eq) in 70 ml Ethanol wurde mit 9.00 ml konz. Salzsäure (30.0 eq) 2 h unter Schutzgas bei RT gerührt. Der Niederschlag wurde abgetrennt. Nach Zugabe von 150 ml dest. Wasser wurde die Lösung eingeeengt und bei 4°C für 12 h gelagert. Anschließend wurde der zusätzlich entstandene Feststoff abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im HV getrocknet.

Ausbeute: 2.40 g, (82 %), gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 8.45 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.69 (d, J = 8.6 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.49 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.26 (dd, J = 7.4, 1.1 Hz, 2 H, H_{Ar}), 2.61 (m, 4 H, C- CH_2), 1.22 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.88 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.73 (t, J = 7.3 Hz, 6 H, CH_2 - CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 162.7 (2- C_{Ar}), 151.9 (C_{Ar} -OH), 138.7 (8'- C_{Ar}), 134.6 (4- C_{Ar}), 127.9 (4'- C_{Ar}), 127.1 (6- C_{Ar}), 121.3 (3- C_{Ar}), 117.5 (5- C_{Ar}), 112.4 (7- C_{Ar}), 55.9 (C- Bu_2), 54.3 (C- CH_2 - CH_2), 26.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 22.4 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 13.7 (CH_2 - CH_3).

7.4.2.55 Darstellung von *N*-(2-Hydroxybenzyliden)-2-aminophenol (**H₂Sap, L51**)^[206]

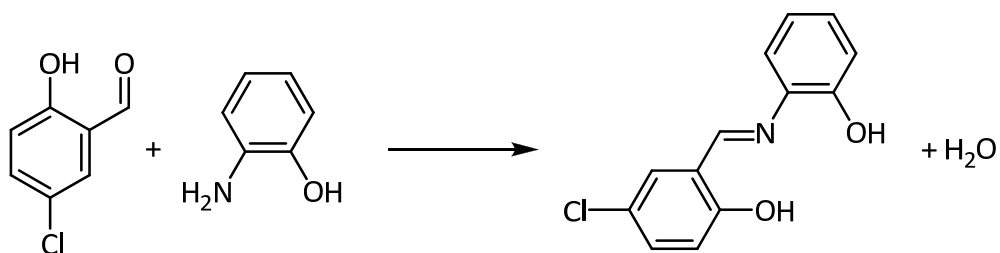
Darstellung nach AAV 2: Salicylaldehyd (3.05 ml, 28.7 mmol, 1.00 eq), 1-Aminophenol (3.15 g, 14.4 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 2.81 g, (92 %, Lit. 83-100 %), orange Nadeln.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 13.78 (s, 1 H, OH), 9.73 (s, 1 H, OH) 8.96 (s, 1 H, N=CH), 7.61 (dd, *J* = 8.0, 1.5 Hz, 1 H, *H_{Ar}*), 7.34-7.41 (m, 2 H, *H_{Ar}*), 7.10-7.15 (m, 1 H, *H_{Ar}*), 6.85-6.97 (m, 4 H, *H_{Ar}*).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 161.6 (C=N), 160.6 (2-*C_{Ar}*-OH), 151.0 (*C_{Ar}*-OH), 134.9 (*C_{Ar}*), 132.7 (*C_{Ar}*), 132.2 (*C_{Ar}*), 127.9 (*C_{Ar}*), 119.5 (*C_{Ar}*), 118.6 (*C_{Ar}*), 116.6 (*C_{Ar}*), 116.4 (*C_{Ar}*).

HRMS-ESI (70eV): *m/z* (%) berechnet für [C₁₃H₁₂N₁O₂]⁺ = 214.0863, gefunden [M⁺] = 214.0863.

7.4.2.56 Darstellung *N*-(2-Hydroxy-5-chlorobenzyliden)-2-aminophenol (**H₂[5-Cl-Sap), L52**)^[207]

Darstellung nach AAV 2: 2-Hydroxy-5-chlorobenzaldehyd (1.17 g, 28.7 mmol, 1.00 eq), 1-Aminophenol (0.82 g, 7.47 mmol, 1.00 eq).

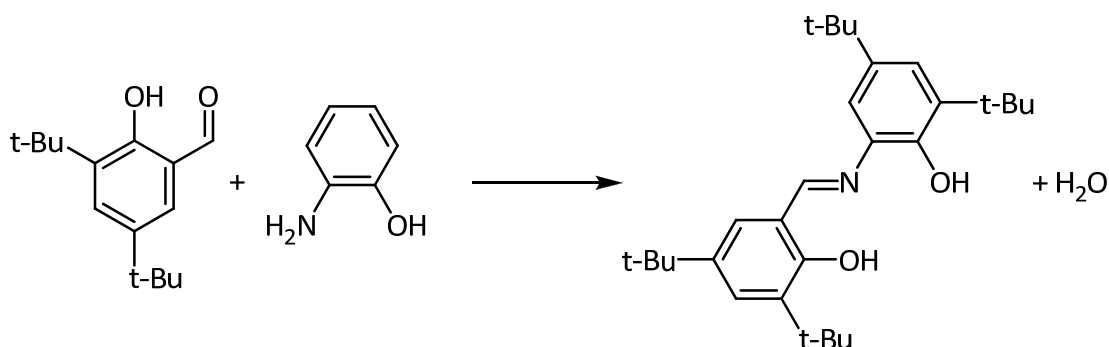
Ausbeute: 1.57 g, (85 %, Lit. 81 %), oranges Pulver.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 13.80 (s, 1 H, OH), 9.80 (s, 1 H, OH), 8.97 (s, 1 H, N=CH), 7.73 (d, *J* = 2.7 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 7.40 (dd, *J* = 8.8, 2.7 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 7.35 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 7.12-7.18 (m, 1 H, *H*_{Ar}), 6.96 (d, *J* = 8.6 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 6.86-6.91 (m, 1 H, *H*_{Ar}).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 159.9 (C=N), 159.4 (2-*C*_{Ar}-OH), 151.2 (13-*C*_{Ar}-OH), 134.4 (8-*C*_{Ar}), 132.2 (4-*C*_{Ar}), 130.7 (6-*C*_{Ar}), 128.4 (11-*C*_{Ar}), 121.9 (5-*C*_{Ar}), 120.6 (10-*C*_{Ar}), 119.5 (1-*C*_{Ar}), 119.3 (12-*C*_{Ar}), 118.6 (3-*C*_{Ar}), 116.5 (9-*C*_{Ar}).

HRMS-ESI (70eV): *m/z* (%) berechnet für [C₁₃H₁₁Cl₁N₁O₂]⁺ = 248.0473, gefunden [M⁺] = 248.0474.

7.4.2.57 Darstellung von *N*-(2-Hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzyliden)-2-amino-3,5-di-*tert*-butylphenol



Darstellung nach AAV 2: 2-Hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzaldehyd (2.50 g, 10.7 mmol, 1.00 eq), 1-Amino-3,5-di-*tert*-butylphenol (2.40 g, 10.7 mmol, 1.00 eq)

Ausbeute: 2.69 g, (63 %, Lit. 75 %), gelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 12.66 (br, 1 H, OH), 8.69 (s, 1 H, $\text{N}=\text{CH}$), 7.50 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.29 (d, $J = 2.4$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.27 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.01 (d, $J = 2.3$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 6.19 (br, 1 H, OH), 1.47 (s, 18 H, $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$) 1.35 (s, 18 H, $\text{C}-(\text{CH}_3)_3$).

EI-MS (70eV): m/z (%) = 439 (100) [M^+].

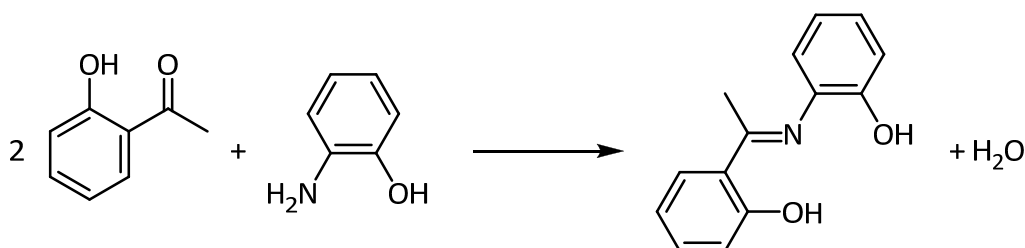
Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{43}\text{NO}_2$ (439.3 g/mol) in Gew %

berechnet: C 79.59 H 9.90 N 3.20

gefunden: C 79.52 H 9.87 N 3.15.

7.4.2.58 Darstellung *N*-(2-Hydroxyacetophenyliden)-2-aminophenol

($\text{H}_2(\alpha\text{-Me-Sap})$, L57)^[208]



Darstellung nach AAV 2: 2-Hydroxy-acetophenon (2.2 ml, 18.3 mmol, 1.00 eq), 1-Aminophenol (2.0 g, 18.3 mmol, 1.00 eq)

Ausbeute: 2.37 g, (57 %, Lit. 76 %), gelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.64 (dd, $J = 8.0, 0.9$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.39 (t, $J = 7.3$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.11-13 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.02-7.06 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.87-6.97 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.86-6.91 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.82 (dd, $J = 7.7, 1.2$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 2.41 (s, 3 H, CH_3).

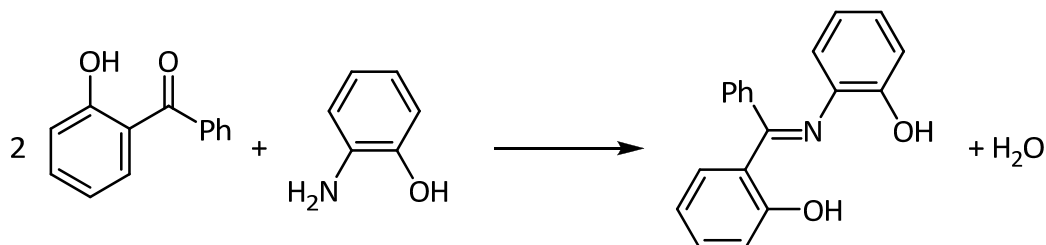
Anm.: Es wurden keine phenolischen Protonen detektiert.

EI-MS (70eV): m/z (%) = 227 (57.9) [M^+].

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (227.09 g/mol) in Gew %

berechnet: C 73.99 H 5.77 N 6.16

gefunden: C 73.90 H 5.98 N 6.17.

7.4.2.59 Darstellung von *N*-2-(Hydroxybenzophenyliden)-2-aminophenol**(H₂(α -Ph-Sap), L58)^[44]**

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[40] Es wurden 5.4 g 1-Aminophenol (49.5 mmol, 1.00 eq) und 9.8 g 2-Hydroxybenzophenon (49.5 mmol, 1.00 eq) in 50 ml abs. Ethanol suspendiert. Anschließend wurden 8.52 g Piperidin (100 mmol, 2.00 eq) sowie 11.7 g Triethylorthoformiat zugegeben und 36 h lang unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Die erhaltene braune zähflüssige Masse wurde mit wenig Methanol versetzt und für kurze Zeit im Ultraschallbad behandelt, wobei sich ein oranger Feststoff abschied.

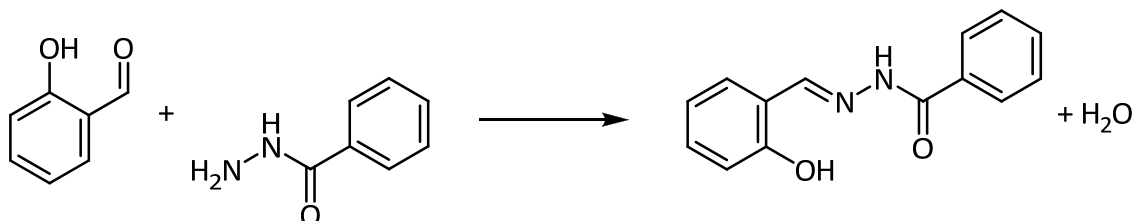
Ausbeute: 7.00 g, (49 %, Lit. 77 %), oranges Pulver.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 14.70 (s, 1 H, OH), 9.46 (br, 1 H, OH), 7.35-7.43 (m, 4 H, *H*_{Ar}), 7.24-7.28 (m, 2 H, *H*_{Ar}), 7.01 (dd, *J* = 8.3, 0.9 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 6.93 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 6.73-6.83 (m, 3 H, *H*_{Ar}), 6.52-6.55 (m, 2 H, *H*_{Ar}).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 173.8 (C=N), 161.9 (2-*C*_{Ar}-OH), 148.5 (13-*C*_{Ar}-OH), 134.5 (*C*_{Ar}), 134.0 (*C*_{Ar}), 133.1 (*C*_{Ar}), 131.6 (*C*_{Ar}), 128.8 (*C*_{Ar}), 128.0 (*C*_{Ar}), 127.7 (*C*_{Ar}), 125.5 (*C*_{Ar}), 124.1 (*C*_{Ar}), 124.0 (*C*_{Ar}), 122.2 (*C*_{Ar}), 119.6 (*C*_{Ar}), 118.6 (*C*_{Ar}), 117.9 (*C*_{Ar}), 117.4 (*C*_{Ar}), 115.6 (*C*_{Ar}), 115.1 (*C*_{Ar}).

HMRS-ESI (MeOH): *m/z* (%) berechnet für [C₁₉H₁₅NO₂H]⁺ = 290.1176, gefunden [M⁺] = 290.1173.

7.4.2.60 Darstellung von 2-(Hydroxybenzaldehyd)-benzoylhydrazon (H₂Bbh, L59)^[209]



Darstellung nach AAV 2: 2-Hydroxybenzaldehyd (3.91 ml, 36.7 mmol, 1.00 eq), Benzhydrazid (5.0 g, 36.7 mmol, 1.00 eq).

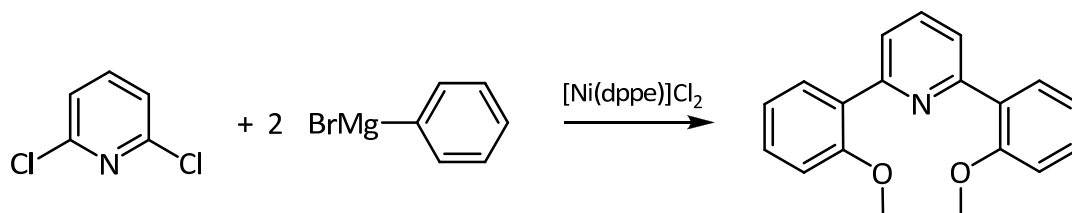
Ausbeute: 7.80 g, (89 %, Lit. 90 %), hellgelbes Pulver.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 12.13 (s, 1 H, OH), 11.32 (s, 1 H, NH), 8.66 (s, 1 H, N=CH), 7.94-7.97 (m, 2 H, *H*_{Ar}), 7.52-7.64 (m, 4 H, *H*_{Ar}), 7.31 (dt, *J* = 8.5, 1.5 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 6.90-6.96 (m, 2 H, *H*_{Ar}).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 162.7 (C(=O)N), 157.4 (2-*C*_{Ar}-OH), 148.3 (C=N), 132.7 (*C*_{Ar}), 131.9 (*C*_{Ar}), 129.5 (*C*_{Ar}), 128.4 (*C*_{Ar}), 127.5 (*C*_{Ar}), 119.2 (*C*_{Ar}), 118.6 (*C*_{Ar}), 116.3 (*C*_{Ar}).

HRMS-ESI (70eV): *m/z* (%) berechnet für [C₁₄H₁₂N₂O₂Na]⁺ = 263.0791, gefunden [M⁺] = 263.0791.

7.4.2.61 Darstellung von 2,6-Bis(2-methoxyphenyl)-pyridin^[210]



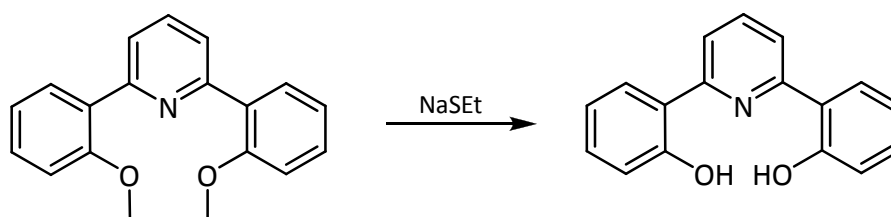
Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[210] Unter Argonatmosphäre wurden 3.12 g Magnesiumspäne (128 mmol, 9.00 eq) in 70 ml trockenem THF vorgelegt. Über einen Tropftrichter wurde vorsichtig eine Lösung von 8.00 g 2-Bromanisol (42.8 mmol, 3.00 eq) in THF zugegeben. Anschließend wurde die graue Suspension eine Stunde unter Rückfluss gerührt und überschüssiges Magnesium abfiltriert. Das Grignardreagenz wurde zu einer 0°C kalten Suspension von 0.52 g [Ni(dppe)]Cl₂ (0.99 mmol, 7 Mol %) und 2.20 g 2,6-Dichloropyridin (13.9 mmol, 1.00 eq) in THF getropft. Nach 14 h Rühren wurde das schwarze Reaktionsgemisch mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung gequenchet und zwei Mal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und unter verminderten Druck entfernt. Der Feststoff wurde aus DCM/EtOH (5:1) unkristallisiert.

Ausbeute: 1.98 g, (49 %, Lit. k. A.), hellgelbe Kristalle.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 7.72-7.85 (m, 4 H, *H*_{Ar}), 7.58 (d, *J* = 7.9 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 7.37-7.46 (m, 2 H, *H*_{Ar}), 7.16 (d, *J* = 7.7 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 7.07 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 3.85 (s, 6 H, O-CH₃).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 158.6 (C-OCH₃), 154.7 (*C*_{Ar}), 135.6 (*C*_{Ar}), 130.7 (*C*_{Ar}), 129.9 (*C*_{Ar}), 128.6 (*C*_{Ar}), 122.8 (*C*_{Ar}), 120.6 (*C*_{Ar}), 111.9 (*C*_{Ar}), 55.6 (O-CH₃).

7.4.2.62 Darstellung von 2,6-Bis(2-hydroxyphenyl)-pyridin (H₂Bpp, L60)^[210]



In 40 ml DMF wurden 7.00 g 2,6-Bis(2-methoxyphenyl)-pyridin (25.5 mmol, 1.00 eq) gelöst und eine DMF-Lösung von 10.3 g NaSEt (127 mmol, 5 eq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h unter Reflux erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur

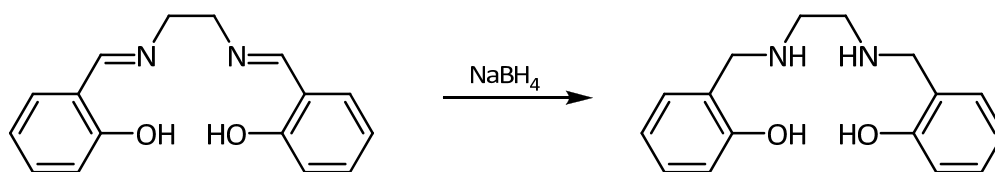
abgekühlt. Das überschüssige Natriumethanthiolat wurde mit einer $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ -Lösung vernichtet. Anschließend wurde der pH-Wert mittels verdünnter Schwefelsäure auf 7 eingestellt und der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und anschließend aus Chloroform/Hexan/Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 4.99 g, (79 %, Lit. 55 %), gelbe Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.99-8.02 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.53-7.57 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.37 (d, $J = 8.3$ Hz, 1 H, H_{Ar}), 7.14-7.19 (m, 3 H, H_{Ar}), 7.05 (t, $J = 7.4$ Hz, 2 H, H_{Ar}).

Anm.: Es wurden keine phenolischen Protonen detektiert.

7.4.2.63 Darstellung von *N,N'*-Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2-ethyldiamin (H_2Salan)^[69]



Zu einer Suspension von 7.05 g H_2Salen (26.4 mmol, 1.00 eq) wurden bei 0°C portionsweise 9.47 g Natriumborhydrid (260 mmol, 10.0 eq) gegeben, wobei sich die Suspension langsam entfärbte. Anschließend wurde die Suspension 12 h bei RT gerührt, der weiße Feststoff abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

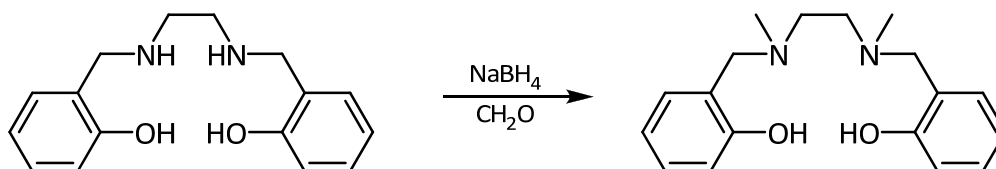
Ausbeute: 6.99 g, (98 %, Lit. 98 %), weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 7.04-7.09 (m, 4 H, 4+6- H_{Ar}), 6.68-6.74 (m, 4 H, 3+5- H_{Ar}), 5.81 (br, 4 H, $\text{NH} + \text{OH}$), 3.80 (s, 4 H, $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$), 2.63 (s, 4 H, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 157.2 ($\text{C}_{\text{Ar-OH}}$), 128.5 (6- C_{Ar}), 127.7 (4- C_{Ar}), 124.3 (1- C_{Ar}), 118.3 (5- C_{Ar}), 115.2 (3- C_{Ar}), 50.2 ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 47.4 ($\text{Ar-CH}_2\text{-N}$).

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 272 (4.21) [M^+].

7.4.2.64 Darstellung von *N*-Methyl-*N*'-methyl-bis(2-hydroxybenzyl)-1,2-ethyldiamin ($H_2(N\text{-Me-Salan})$, L63)^[69]



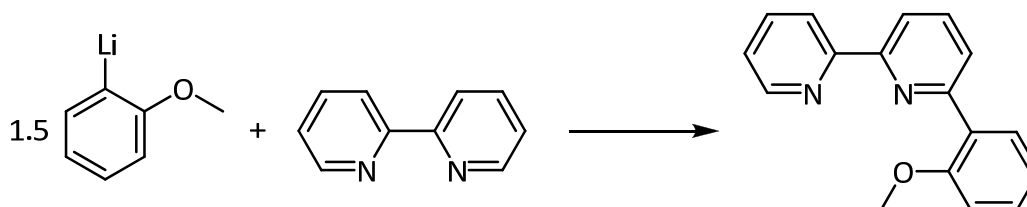
Zu einer Lösung aus 3.22 g Salan (11.7 mmol, 1.00 eq) und 26 ml Essigsäure in 200 ml Acetonitril wurden 13 ml einer 37 %igen wässrigen Formaldehydlösung gegeben. Nachdem 20 min bei RT gerührt wurde, wurden bei 0°C Portionsweise 1.95 g Natriumborhydrid (51.9 mmol, 4.50 eq) zugegeben. Im Anschluss wurde die Mischung 12 Stunden gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 2 molarer Natronlauge versetzt. Bevor die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert wurde, wurde der pH-Wert mit verd. Salzsäure auf 7 eingestellt. Das Lösungsmittel wurde abermals im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.50 g, (43 %, Lit. 89 %), weißer Feststoff.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 7.06-7.11 (m, 4 H, 4+6-*H*_{Ar}), 6.70-6.75 (m, 4 H, 3+5-*H*_{Ar}), 3.62 (s, 4 H, Ar-CH₂-N), 2.60 (s, 4 H, N-CH₂-CH₂), 2.17 (s, 6 H, N-CH₃).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 156.8 (*C*_{Ar}-OH), 129.1 (6-*C*_{Ar}), 128.0 (4-*C*_{Ar}), 122.8 (1-*C*_{Ar}), 118.5 (5-*C*_{Ar}), 115.2 (3-*C*_{Ar}), 58.3 (Ar-CH₂-N), 53.4 (N-CH₂-CH₂), 41.1 (N-CH₃).

HMRS-ESI (MeOH): *m/z* (%) berechnet für [C₁₈H₂₅N₂O₂H]⁺ = 301.1911, gefunden [M⁺] = 301.1909.

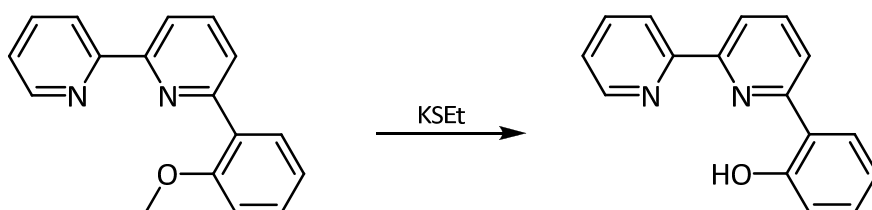
7.4.2.65 Synthese von 6-(Methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin^[211]

Es wurde eine etherische Lösung von 2-Methoxyphenyl-lithium aus 9.19 g (49.1 mmol) 2-Bromanisol hergestellt.

Eine Lösung aus 5.05 g 2,2'-Bipyridin (32.4 mmol, 1.00 eq) in 100 ml trockenem Diethylether wurde mit einem Eisbad gekühlt und eine 2-Methoxyphenyllithium-Lösung (aus 9.19 g, 49.1 mmol, 1.50 eq 2-Bromanisol hergestellt) wurde innerhalb von 45 min zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf eine mit einem Eisbad gekühlte, gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und die wässrige Phase drei Mal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das dunkelbraune Öl wurde in 50 ml Aceton gelöst und mit einer Lösung aus 2.00 g Kaliumpermanganat (12.7 mmol) in 200 ml Aceton versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Der entstandene Braunstein wurde über Celite® abfiltriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Chromatographie (Kieselgel, DCM/EtOAc 15:1) gereinigt.

Ausbeute: 3.58 g, (49 %, Lit. 55 %), braunes Öl.

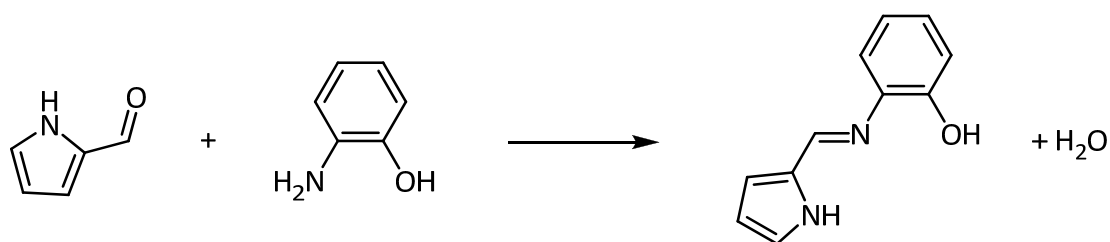
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.67-8.72 (m, 1 H, *H_{Ar}*), 8.59 (d, 1 H, *J* = 8.0 Hz, *H_{Ar}*), 8.36 (dd, 1 H, *J* = 7.7, 1.0 Hz, *H_{Ar}*), 8.01 (dd, 1 H, *J* = 7.6, 1.9 Hz, *H_{Ar}*), 7.93 (dd, 1 H, *J* = 7.7, 1.0 Hz, *H_{Ar}*), 7.79-7.88 (m, 2 H, *H_{Ar}*), 7.41 (dt, 1 H, *J* = 9.1, 7.4, 1.9 Hz, *H_{Ar}*), 7.31 (dt, 1 H, *J* = 7.5, 4.7, 1.1 Hz, *H_{Ar}*), 7.13 (dt, 1 H, *J* = 7.5, 1.0 Hz, *H_{Ar}*), 7.04 (d, 1 H, *J* = 8.3 Hz, *H_{Ar}*), 3.89 (s, 3 H, O-CH₃).

7.4.2.66 Darstellung von 6-(2-Hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridin (H₂pb, L66)^[212]

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[212] Unter Argon wurden 1.79 g 6-(2-Methoxyphenyl)-2,2'-bipyridin (6.82 mmol, 1.00 eq), 20 ml trockenes *N,N*-Dimethylformamid und 2.55 g Kaliumethanthiolat (25.4 mmol, 3.70 eq) zusammengegeben. Nach einer Stunde Rühren bei RT wurde eine gelbe, milchig trübe Lösung erhalten. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wurde mit einem Eisbad gekühlt und anschließend mit einem Gemisch aus Natronlauge und Wasserstoffperoxid gequentscht. Über Nacht bildete sich gelber, nadelförmiger Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen.

Ausbeute: 1.10 g, (65 %, Lit. 65 %), gelbe Nadeln.

¹H-NMR (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 13.99 (s, 1 H, OH), 8.75-8.80 (m, 1 H, *H*_{Ar}), 8.26-8.34 (m, 2 H, *H*_{Ar}), 8.15-8.21 (m, 2 H, *H*_{Ar}), 8.02-8.12 (m, 2 H, *H*_{Ar}), 7.54 (dt, 1 H, *J* = 7.4, 4.7, 1.0 Hz, *H*_{Ar}), 7.35 (dt, 1 H, *J* = 7.7, 1.5 Hz, *H*_{Ar}), 6.98 (d, 2 H, *J* = 7.7 Hz, *H*_{Ar}).

7.4.2.67 Darstellung von Pyrrolmethylenaminophenol (H₂(Pmap), L67)^[213]

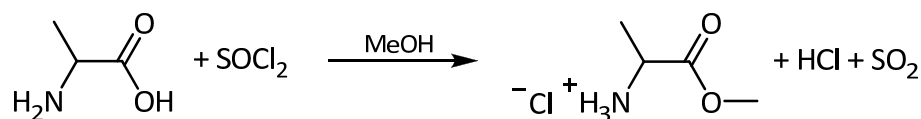
Darstellung nach AAV 2: Pyrrol-2-carboxaldehyd (1.70 ml, 17.9 mmol, 1.00 eq), 1-Aminophenol (2.00 g, 17.9 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.50 g, (45 %, Lit. k. A.), hellgelbes Pulver.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 11.78 (s, 1 H, OH), 8.75 (s, 1 H, NH), 8.56 (s, 1 H, N=CH), 7.33 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 7.12-7.13 (m, 1 H, *H*_{Ar}), 7.03 (dt, *J* = 8.1, 7.3, 1.5 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 6.86 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 6.80 (dt, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 6.67-6.68 (m, 1 H, *H*_{Ar}), 6.20-6.23 (m, 1 H, *H*_{Ar}).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 152.0 (C=N), 146.5 (*C*_{Ar}-OH), 136.0 (*C*_{Ar}), 131.2 (*C*_{Ar}), 126.7 (*C*_{Ar}), 123.5 (*C*_{Ar}), 119.2 (*C*_{Ar}), 116.3 (*C*_{Ar}), 115.7 (*C*_{Ar}), 115.0 (*C*_{Ar}), 109.7 (*C*_{Ar}).

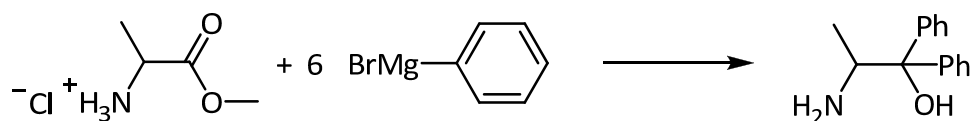
7.4.2.68 Darstellung von *D*-Alaninmethylesterhydrochlorid^[214]



In 150 ml trockenem Methanol wurden 20.2 g *D*-Alanin (22.7 mmol) suspendiert und, nachdem die Mischung auf -20°C gekühlt wurde, 22 ml Thionylchlorid zugetropft. Im Anschluss wurde 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt sowie 12 Stunden bei RT nachgerührt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das so erhaltene farblose Öl bei RT gelagert. Nach kurzer Zeit bildete sich ein weißer Feststoff.

Ausbeute: 23.4 g, (75 %, Lit. 70-100 %), weißer Feststoff.

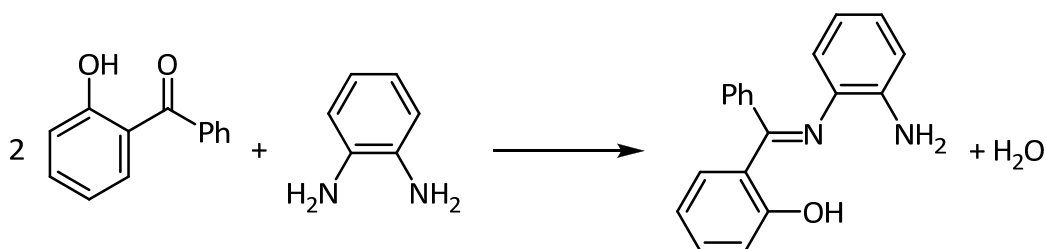
¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 8.64 (s, 4 H, OH, *NH*₃⁺), 4.03 (q, *J* = 7.2 Hz, 1 H, *Ar*₂C-CH), 3.72 (s, 3 H, O-CH₃), 1.41 (d, *J* = 7.2 Hz, 3 H, CH-CH₃).

7.4.2.69 Darstellung von (*R*)-2-Amino-1,1-diphenylpropanol^[215]

Zu einer auf 0°C vorgekühlten Grignard-Lösung aus 6.71 g Magnesium (276 mmol, 5.52 eq) und 41.6 g Brombenzol (265 mmol, 5.30 eq) in abs. THF wurden 7.00 g *D*-Alaninmethylesterhydrochlorid (50.0 mmol, 1.00 eq) gegeben. Die Mischung wurde 3 Stunden in der Siedehitze gerührt und anschließend die Reaktion mit Methanol gequentscht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in einem Gemisch aus Toluol/2 %iger Salzsäure aufgenommen. Zwischen den Phasen bildete sich ein Feststoff aus, der abfiltriert wurde. Danach wurde die organische Phase von der wässrigen Phase abgetrennt, letztere neutralisiert und zwei Mal mit Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wurde solange entfernt, bis abermals ein Feststoff ausfiel, der abgetrennt und im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 8.06 g, (71 %, Lit. 71 %), weißes Pulver.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 7.61 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 7.51 (d, *J* = 7.4 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 7.25-7.34 (m, 4 H, *H*_{Ar}), 7.17 (m, 2 H, *H*_{Ar}), 4.24 (q, *J* = 6.4 Hz, 1 H Ar₂C-CH), 3.50 (br, 5 H, OH, NH + H₂O), 0.95 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H, CH-CH₃).

7.4.2.70 Darstellung von *N*-(2-Hydroxybenzophenyl)-2-aminobenzol^[216]

Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Literatur.^[40] Es wurden 5.3 g 1,2-Phenylendiamin (49.5 mmol, 1.00 eq) und 9.8 g 2-Hydroxybenzophenon (49.5 mmol, 1.00 eq) in 50 ml abs. Ethanol suspendiert. Anschließend wurden 8.52 g Piperidin (100 mmol, 2.00 eq) sowie 11.7 g Triethylorthoformiat zugegeben und 36 h lang unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Die erhaltene braune zähflüssige Masse wurde mit wenig Methanol versetzt und für kurze Zeit im Ultraschallbad behandelt, wobei sich ein gelber Feststoff abschied.

Ausbeute: 10.5 g, (74 %, Lit. 27 %), gelbes Pulver.

¹H-NMR: (300 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 14.68 (s, 1 H, OH), 7.29-7.47 (m, 5 H, *H*_{Ar}), 6.96 (dt, *J* = 8.1, 1.3 Hz, 2 H, *H*_{Ar}), 6.58-6.85 (m, 4 H, *H*_{Ar}), 6.21-6.35 (m, 2 H, *H*_{Ar}), 4.96 (s, 2 H, NH).

¹³C-NMR: (75 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 174.4 (C=N), 161.9 (2-*C*_{Ar}-OH), 140.36 (*C*_{Ar}), 134.1 (*C*_{Ar}), 132.9 (*C*_{Ar}), 132.6 (*C*_{Ar}), 131.6 (*C*_{Ar}), 128.8 (*C*_{Ar}), 128.0 (*C*_{Ar}), 127.9 (*C*_{Ar}), 125.3 (*C*_{Ar}), 124.4 (*C*_{Ar}), 124.1 (*C*_{Ar}), 121.4 (*C*_{Ar}), 119.9 (*C*_{Ar}), 117.8 (*C*_{Ar}), 117.4 (*C*_{Ar}), 115.5 (*C*_{Ar}), 114.4 (*C*_{Ar}).

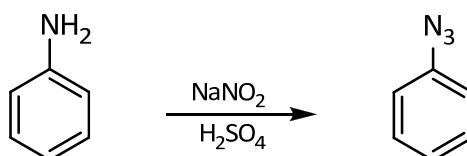
HMRS-ESI (MeOH): Molekulonenpeak konnte nicht detektiert werden.

Elementaranalyse: C₁₉H₁₆N₂O (288.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 79.14 H 5.59 N 9.71

gefunden: C 79.34 H 5.49 N 8.95.

7.4.2.71 Darstellung von Phenylazid^[217]



Zu 36 ml Essigsäure wurde 4.02 g Anilin (43.0 mmol, 1.00 eq) gegeben und langsam mit 16 ml konzentrierter H₂SO₄ versetzt. Der weiße Niederschlag, der sich anfangs bildete, löste

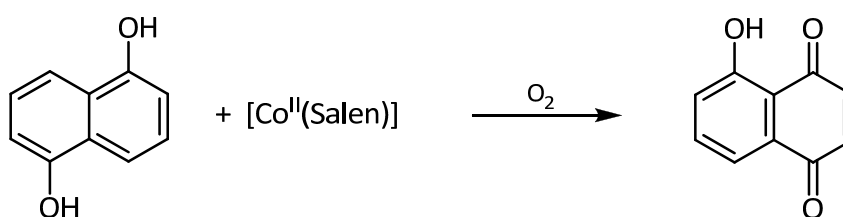
sich nach Zugabe der gesamten Schwefelsäure wieder auf. Anschließend wurden bei 0°C 3.11 g (45.1 mmol, 1.05 eq.) NaNO_2 als 2 molare wässrige Lösung zugetropft. Nach 15 min wurden 2.71 g Harnstoff (45.1 mmol, 1.05 eq.) als 2 molare wässrige Lösung zugegeben, um das überschüssige Nitrit zu zerstören. Im nächsten Schritt wurden 3.05 g Natriumazid (47.3 mmol, 1.10 eq.) als 2.5 molare wässrige Lösung zugetropft. Die braune Lösung wurde 3 h bei 0°C gerührt und anschließend auf ca. 50 ml Eis gegossen. Es wurde drei Mal mit je 150 ml Essigsäureethylester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an ca. 200 g Kieselgel mit Pentan/EtOAc (100:1) gereinigt.

Ausbeute: 4.70 g, (92 %, Lit. k. A.), hellgelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.28 (t, J = 7.6 Hz, 2 H, H_{Ar}), 7.07 (t, J = 7.6 Hz, 1 H, H_{Ar}), 6.96 (d, J = 7.6 Hz, 2 H, H_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 140.4 (C_{Ar}), 130.1 (C_{Ar}), 125.2 (C_{Ar}), 119.4 (C_{Ar}).

7.4.2.72 Darstellung von 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Juglon)^[130]

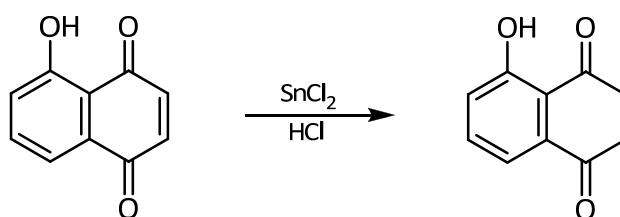


20.0 g 1,5-Naphthalindiol (125 mmol, 1.00 eq) wurde in 800 ml Acetonitril gelöst und 4.00 g $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ (12.5 mmol, 0.10 eq) zugegeben. Ein kontinuierlicher O_2 -Strom wurde 8 Stunden lang durch die Suspension geleitet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der braune Rückstand sieben Tage lang mit Heptan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 12.3 g, (57 %, Lit. 90 %), orange Nadeln.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 11.84 (s, 1 H, OH), 7.56-7.60 (m, 2 H, *H_{Ar}*), 7.22 (dd, *J* = 7.2, 2.4 Hz, 1 H, *H_{Ar}*), 6.88 (s, 2 H, CH=CH).

7.4.2.73 Darstellung von 5-Hydroxy-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalen-1,4-chinon (Tetrahydrojuglon)^[139]



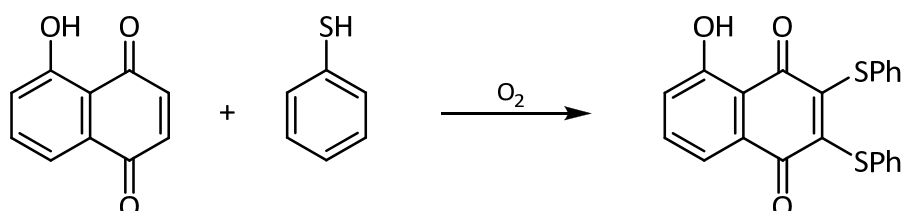
Es wurden 3.14 g Juglon (18.1 mmol, 1 eq) in 100 ml 12 %iger Salzsäure suspendiert, mit 15.1 g SnCl₂ x 2 H₂O (66.9 mmol, 3.7 eq) versetzt und 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem die Reaktion auf RT gekühlt wurde, wurde die nun klare gelbe Lösung drei Mal mit CHCl₃ extrahiert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 2.00 g, (52 %, Lit. 70 %), gelbe Nadeln.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 12.10 (s, 1 H, OH), 7.62 (t, *J* = 8.0, 7.1 Hz, 1 H, *H_{Ar}*), 7.51 (dd, *J* = 7.1, 1.2 Hz, 1 H, *H_{Ar}*), 7.23 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 1 H, *H_{Ar}*), 3.00-3.12 (m, 4 H, CH₂-CH₂).

¹³C-NMR: (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 202.7 (C=O-H), 195.4 (C=O), 161.5 (C_{Ar}-OH), 136.9 (C_{Ar}), 135.2 (C_{Ar}), 123.8 (C_{Ar}), 118.0 (C_{Ar}), 177.7 (C_{Ar}), 37.1 (CH₂-CH₂).

7.4.2.74 Darstellung von 5-Hydroxy-2,3-thiophenyl-1,4-naphthochinon^[118]

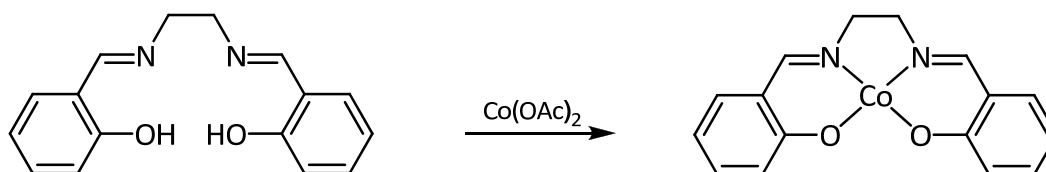


Es wurden 1.00 g Juglon (5.75 mmol, 1.00 eq) in 50 ml Ethanol gelöst und 1.20 ml Thiophenol (11.5 mmol, 2.00 eq) zugetropft. Anschließend wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Durch Einengen der Mutterlauge konnte weiteres Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 0.8 g, (36 %, Lit. k. A.), hellbraune Blättchen.

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.23 (s, 1 H, OH), 7.73 (d, *J* = 8.3 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 7.45 (t, *J* = 8.0 Hz, 1 H, *H*_{Ar}), 7.13-7.21 (m, 4 H, *H*_{Ar}), 6.98-7.10 (m, 3 H, *H*_{Ar}), 6.90-6.95 (m, 4 H, *H*_{Ar}).

7.4.2.75 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ (1)^[22]



Darstellung nach AAV 3: H₂Salen (3.00 g, 11.2 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (2.79 g, 11.2 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 3.39 g (93 %, Lit. 70-100 %), rot-brauner Feststoff.

¹HNMR: (400 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 70.66 (s, 2 H), 20.53 (s, 1 H), 16.39 (s, 1 H), 11.34 (s, 1 H), 8.20 (s, 1 H), -16.48 (s, 1 H).

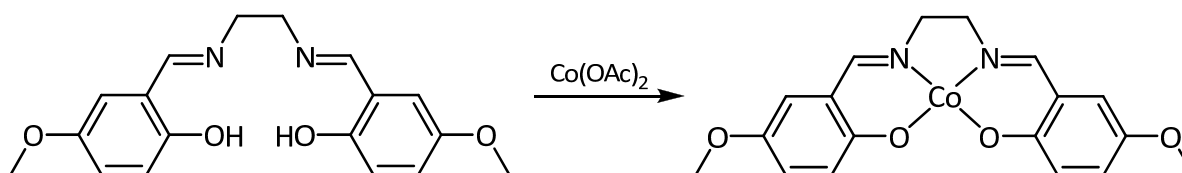
EI-MS (70 eV): m/z (%) = 325 (100 %) [M^+].

Elementaranalyse: C₁₆H₁₄CoN₂O₂ (325.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 59.09 H 3.78 N 8.61

gefunden: C 58.99 H 4.31 N 8.63.

7.4.2.76 Darstellung von [Co^{II}(5-OMe-Salen)] (2)^[22]



Darstellung nach AAV 3: H₂(5-OMe-Salen) (0.70 g, 2.13 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.53 g, 2.13 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.82 g (65 %, Lit. k. A.), schwarzes Pulver.

¹HNMR: (400 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 71.17 (s, 1 H), 13.54 (s, 1 H), 13.18 (s, 1 H), 12.69 (s, 1 H), 8.53 (s, 1 H), 7.00 (s, 1 H), 6.91 (s, 1 H), 6.79 (1 H), 3.96 (s, 3 H), 3.89 (s, 2 H), 3.68 (s, 4 H), -28.47 (s, 1 H).

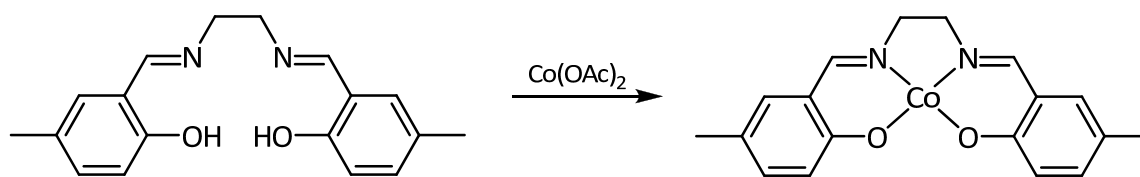
EI-MS (70 eV): m/z (%) = 385 (29.1 %) [M^+].

Elementaranalyse: C₁₈H₁₈CoN₂O₂ (385.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 56.11 H 4.71 N 7.27

gefunden: C 55.33 H 5.01 N 7.04.

7.4.2.77 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{5-Me-Salen})]$ (**3**)^[22]



Darstellung nach AAV 3: $\text{H}_2\text{Me-Salen}$ (0.27 g, 0.92 mmol, 1.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ (0.23 g, 0.92 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.24 g (75 %, Lit. k. A.), rotbrauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 22.16 (s, 4 H), 14.91 (s, 2 H), 11.73 (s, 2 H), 5.50 (s, 3 H), 4.08 (s, 1 H), 3.23 (s, 2 H), 1.15 (s, 1 H), 0.03 (s, 3 H).

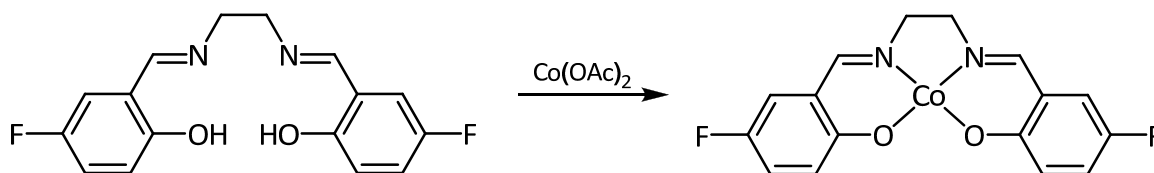
ESI-MS (MeOH): m/z (%) = 353 (100 %) $[\text{M}^+]$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CoN}_2\text{O}_2$ (353.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 61.20 H 5.14 N 7.93

gefunden: C 59.90 H 5.04 N 7.54.

7.4.2.78 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{5-F-Salen})]$ (**6**)^[218]



Darstellung nach AAV 3: $\text{H}_2\text{5-F-Salen}$ (0.91 g, 2.99 mmol, 1.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ (0.75 g, 2.99 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.24 g (75 %, Lit. k. A.), dunkelvioletter Feststoff.

^1H NMR: (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 22.16 (s, 4 H), 14.91 (s, 2 H), 11.73 (s, 2 H), 5.50 (s, 3 H), 4.08 (s, 1 H), 3.23 (s, 2 H), 1.15 (s, 1 H), 0.03 (s, 3 H).

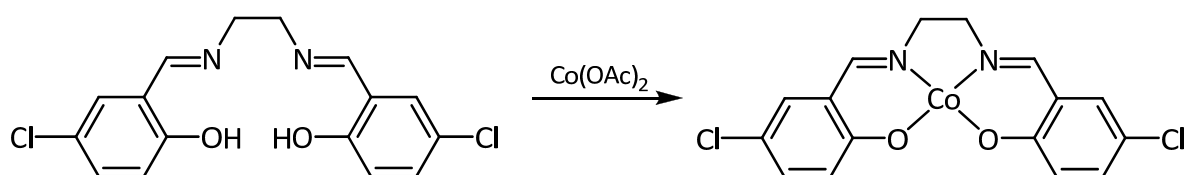
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{CoF}_2\text{CoN}_2\text{O}_2]^+ = 361.0193$, gefunden $[\text{M}^+] = 361.0194$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{CoF}_2\text{CoN}_2\text{O}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (379.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 50.67 H 3.72 N 7.39

gefunden: C 51.15 H 3.18 N 7.40.

7.4.2.79 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{5-Cl-Salen})]$ (7)^[22]



Darstellung nach AAV 3: $\text{H}_2\text{5-Cl-Salen}$ (0.50 g, 1.49 mmol, 1.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.37 g, 1.49 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.52 g (89 %, Lit. k. A.), rotbrauner Feststoff.

^1H NMR: (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 119.10 (s, 2 H), 73.72 (s, 1 H), 70.29 (s, 3 H), 19.52 (s, 2 H), 14.40 (s, 2 H), 11.16 (s, 2 H).

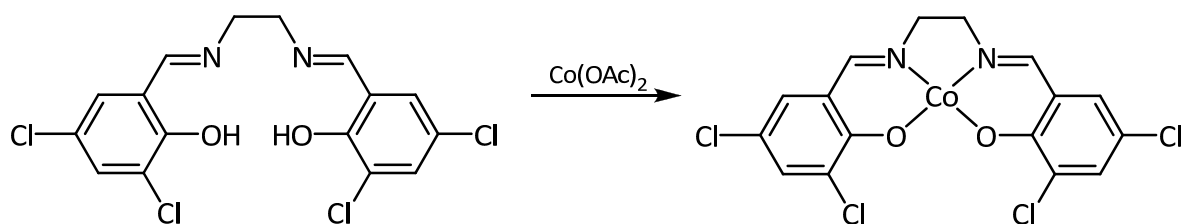
EI-MS (70 eV): m/z (%) = 393 (12.8 %) $[\text{M}^+]$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (429.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 44.68 H 3.75 N 6.51

gefunden: C 44.59 H 3.14 N 5.90.

7.4.2.80 Darstellung von [Co^{II}(3,5-Cl-Salen)] (8)^[219]



Darstellung nach AAV 3: $\text{H}_2\text{3,5-Cl-Salen}$ (1.57 g, 3.89 mmol, 1.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.97 g, 3.89 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.50 g (83 %, Lit. 54 %), rotbrauner Feststoff.

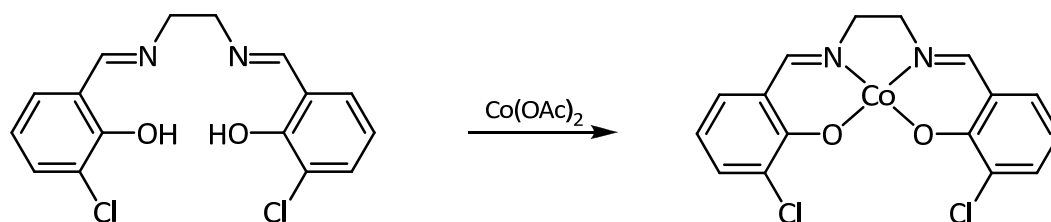
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{CoN}_2\text{O}_2\text{Na}]^+ = 483.8721$, gefunden $[\text{M}^+] = 483.8726$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{CoN}_2\text{O}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (460.9 g/mol) in Gew %

berechnet: C 41.50 H 2.18 N 6.05

gefunden: C 42.23 H 2.49 N 6.15.

7.4.2.81 Darstellung von [Co^{II}(3-Cl-Salen)] (9)^[220]



Darstellung nach AAV 3: $\text{H}_2\text{3-Cl-Salen}$ (1.50 g, 4.47 mmol, 1.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (1.11 g, 4.47 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.63 g (93 %, Lit. k. A.), rotbrauner Feststoff.

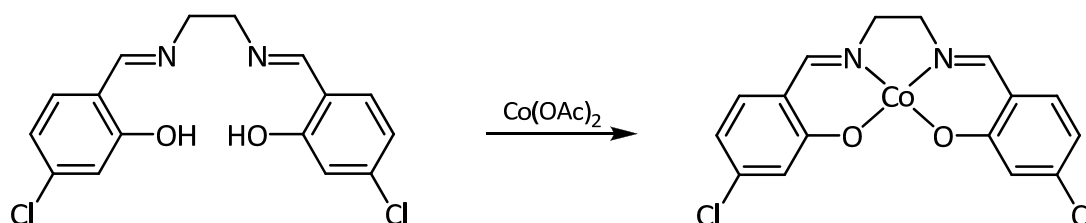
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_2]^+ = 392.9602$, gefunden $[\text{M}^+] = 392.9606$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_2$ (393.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 48.76 H 3.07 N 7.11

gefunden: C 48.60 H 2.93 N 7.00.

7.4.2.82 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{4-Cl-Salen})]$ (10)^[192]



Darstellung nach AAV 3: $\text{H}_2\text{4-Cl-Salen}$ (1.00 g, 2.96 mmol, 1.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ (0.74 g, 2.96 mmol, 1.00 eq).

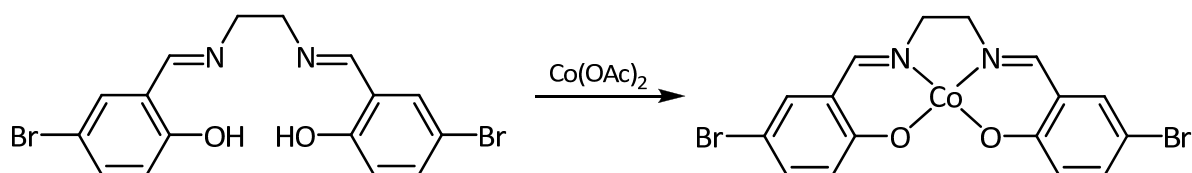
Ausbeute: 1.05 g (90 %, Lit. k. A.), rotbrauner Feststoff.

HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_2]^+ = 392.9602$, gefunden $[\text{M}^+] = 392.9606$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{CoN}_2\text{O}_2$ (393.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 48.76 H 3.07 N 7.11

gefunden: C 47.49 H 3.26 N 6.73.

7.4.2.83 Darstellung von [Co^{II}(5-Br-Salen)] (11)^[18]

Darstellung nach AAV 3: H₂5-Br-Salen (1.44 g, 3.38 mmol, 1 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.84 g, 3.38 mmol, 1 eq).

Ausbeute: 1.57 g (96 %, Lit. k. A.), rot-brauner Feststoff.

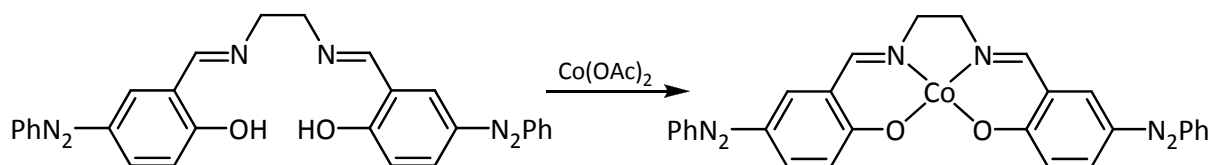
¹HNMR: (400 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 69.89 (s, 4 H), 19.70 (s, 2 H), 14.69 (s, 2 H), 11.64 (s, 3 H), 1.39 (s, 1 H).

HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für [C₁₆H₁₂Br₂CoN₂O₂]⁺ = 480.8592, gefunden [M⁺] = 480.8597.

Elementaranalyse: C₁₆H₁₂Br₂CoN₂O₂ (480.9 g/mol) in Gew %

berechnet: C 39.79 H 2.50 N 5.80

gefunden: C 38.70 H 3.12 N 5.31.

7.4.2.84 Darstellung von [Co^{II}(5-Azoph-Salen)] (12)^[194]

Darstellung nach AAV 3: H₂5-Azoph-Salen (0.89 g, 1.70 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.42 g, 1.70 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.80 g (88 %, Lit. 90 %), rotbrauner Feststoff.

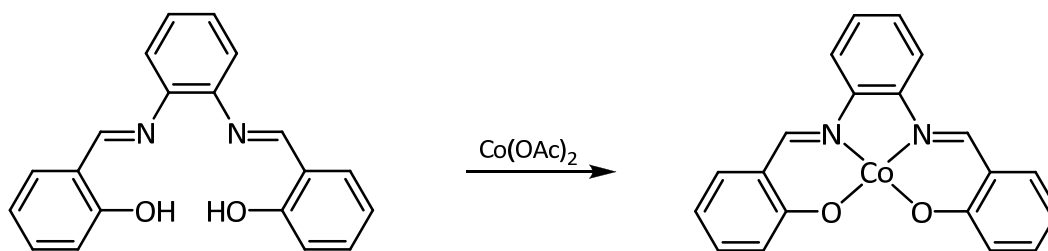
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{CoN}_6\text{O}_2]^+ = 533.1131$, gefunden $[\text{M}^+] = 533.1132$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{CoN}_6\text{O}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (533.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 60.98 H 4.39 N 15.24

gefunden: C 60.73 H 4.43 N 14.93.

7.4.2.85 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ (13)^[37]



Darstellung nach AAV 3: $\text{H}_2\text{Salophen}$ (1.50 g, 4.75 mmol, 1.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.84 g, 4.75 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.34 g (76 %, Lit. 73 %), brauner Feststoff.

$^1\text{HNMR}$: (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 70.66 (s, 2 H), 20.53 (s, 1 H), 16.39 (s, 1 H), 11.34 (s, 1 H), 8.20 (s, 1 H), -16.48 (s, 1 H).

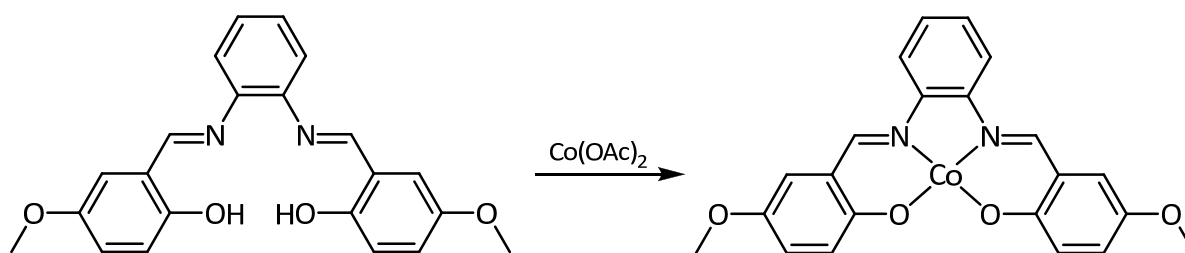
ESI-MS (MeOH): m/z (%) = 373.1 (100 %) $[\text{M}^+]$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{CoN}_2\text{O}_2$ (385.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 64.35 H 3.78 N 7.50

gefunden: C 63.84 H 4.77 N 6.99.

7.4.2.86 Darstellung von [Co^{II}(5-OMe-Salophen)] (14)^[221]



Darstellung nach AAV 3: H₂5-OMe-Salophen (1.00 g, 2.66 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.66 g, 2.66 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.03 g (90 %, Lit. k. A.), schwarzer Feststoff.

¹HNMR: (400 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 70.42 (s, 4 H), 13.31 (s, 4 H), 3.99 (s, 8 H), -28.71 (s, 2 H).

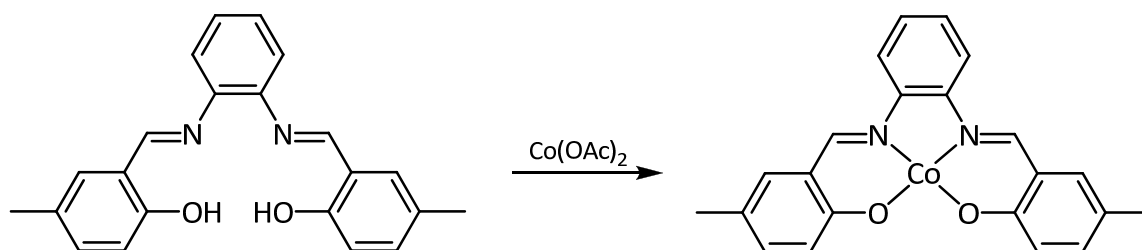
ESI-MS (MeOH): *m/z* (%) = 433.1 (55.3 %) [M⁺].

Elementaranalyse: C₂₂H₁₈CoN₂O₄ (433.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 60.98 H 4.19 N 6.46

gefunden: C 59.04 H 4.50 N 6.08.

7.4.2.87 Darstellung von [Co^{II}(5-Me-Salophen)] (15)^[221]



Darstellung nach AAV 3: H₂5-Me-Salophen (0.50 g, 1.45 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.36 g, 1.45 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.53 g (91 %, Lit. k. A.), brauner Feststoff.

¹HNMR: (400 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 24.47 (s, 1 H), 20.36 (s, 2 H), 18.14 (s, 2 H), 14.06 (s, 1 H), 13.16 (s, 2 H), 12.18 (s, 4 H), 1.67 (s, 6 H).

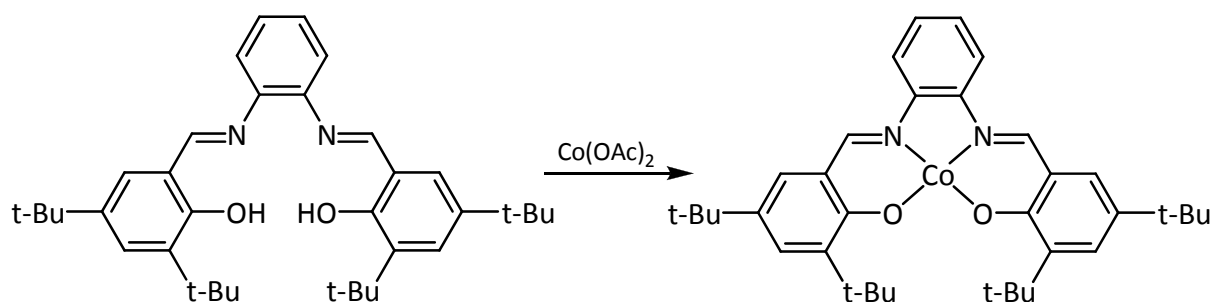
EI-MS (70 eV): m/z (%) = 401.1 (12.9 %), $[M^+]$.

Elementaranalyse: C₂₂H₁₈CoN₂O₄ (401.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 65.84 H 4.52 N 6.98

gefunden: C 65.43 H 4.53 N 6.85.

7.4.2.88 [Co^{II}(3,5-*tert*-Butyl-Salophen)] (16)^[197]



Darstellung nach AAV 3: H₂3,5-*tert*-Butyl-Salophen (1.00 g, 2.33 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ × 4 H₂O (0.58 g, 1.85 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.16 g (83 %, Lit. 25 %), dunkelvioletter Feststoff.

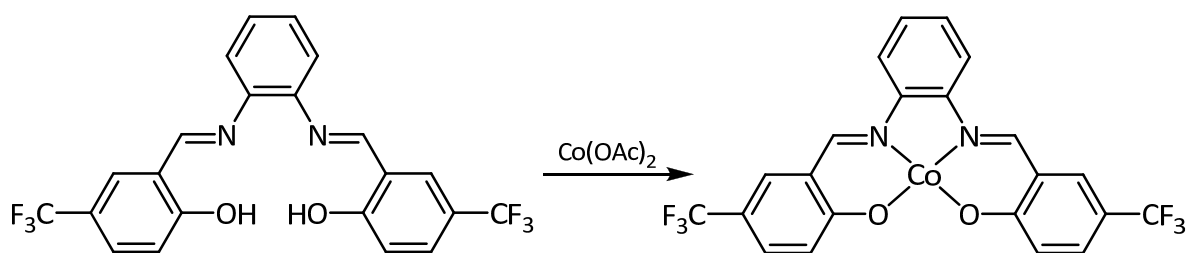
EI-MS (70 eV): m/z (%) = 597.3 (80.7 %) $[M^+]$.

Elementaranalyse: C₃₆H₄₈CoN₂O₂ (597.3 g/mol) in Gew %

berechnet: C 72.34 H 7.76 N 4.96

gefunden: C 72.56 H 7.85 N 4.59.

7.4.2.89 [Co^{II}(5-CF₃-Salophen)] (17)



Darstellung nach AAV 3: H₂5-CF₃-Salophen (0.45 g, 1.00 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.25 g, 1.00 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.42 g (82 %), brauner Feststoff.

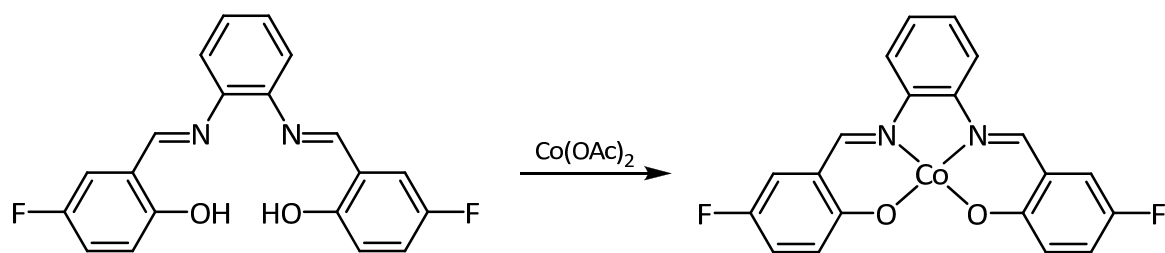
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für [C₂₂H₁₂CoF₆N₂O₂]⁺ = 509.0129, gefunden [M⁺] = 509.0128.

Elementaranalyse: C₂₂H₁₂CoF₆N₂O₂ (509.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 51.89 H 2.38 N 5.50

gefunden: C 49.69 H 3.12 N 5.18.

7.4.2.90 [Co^{II}(5-F-Salophen)] (18)



Darstellung nach AAV 3: H₂5-F-Salophen (1.02 g, 2.90 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.72 g, 2.90 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.18 g (100 %), dunkelvioletter Feststoff.

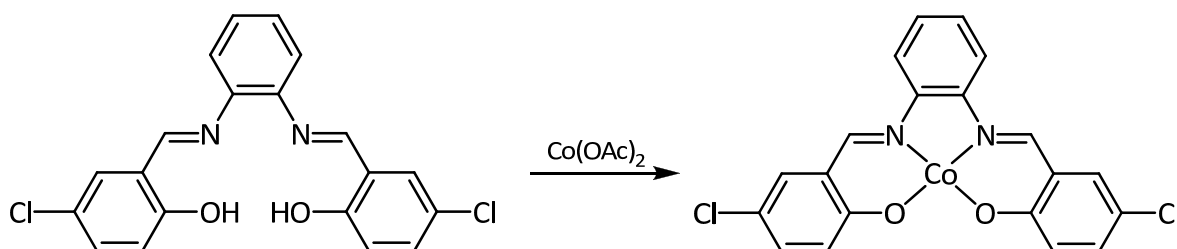
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{CoF}_2\text{N}_2\text{O}_2]^+ = 409.0193$, gefunden $[\text{M}^+] = 409.0194$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{CoF}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (409.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 58.70 H 2.96 N 6.85

gefunden: C 58.39 H 2.95 N 6.53.

7.4.2.91 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{5-Cl-Salophen})]$ (19)^[222]



Darstellung nach AAV 3: $\text{H}_2\text{5-Cl-Salophen}$ (1.27 g, 3.30 mmol, 1.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.82 g, 3.30 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.37 g (94 %, Lit. k. A.), brauner Feststoff.

$^1\text{HNMR}$: (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 17.35 (s, 2 H), 15.64 (s, 2 H), 14.55 (s, 2 H), 11.72 (s, 2 H), 10.97 (s, 2 H), 5.26 (s, 1 H), 1.91 (s, 1 H).

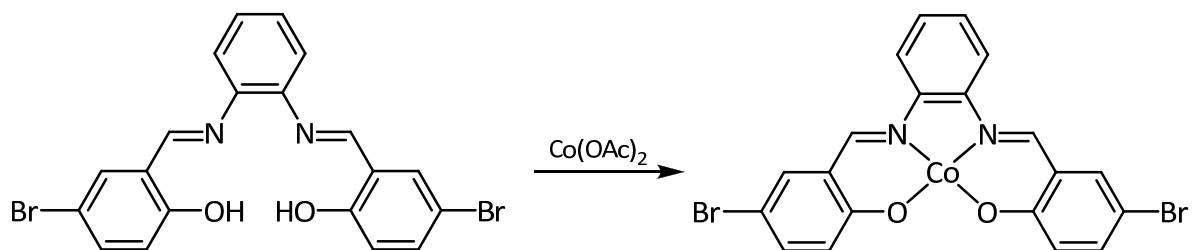
ESI-MS (MeOH): m/z (%) = 440.9 (78.6 %) $[\text{M}^+]$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{CoCl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (440.9 g/mol) in Gew %

berechnet: C 54.33 H 2.74 N 6.34

gefunden: C 54.28 H 2.95 N 6.28.

7.4.2.92 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{5-Br-Salophen})]$ (20)^[222]



Darstellung nach AAV 3: H₂5-Br-Salophen (0.50 g, 1.05 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.26 g, 1.05 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.54 g (97 %, Lit. k. A.), brauner Feststoff.

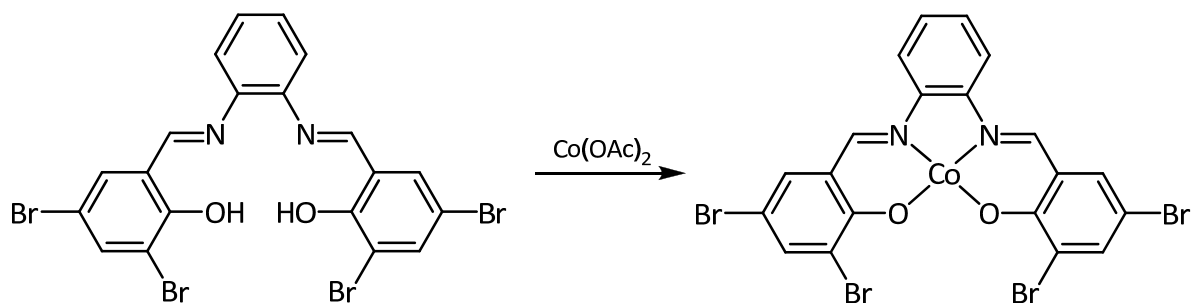
ESI-MS (MeOH): m/z (%) = 528.9 (50.5 %) [M^+].

Elementaranalyse: C₂₀H₁₂CoBr₂N₂O₂ (528.9 g/mol) in Gew %

berechnet: C 45.23 H 2.28 N 5.27

gefunden: C 45.26 H 2.43 N 5.29.

7.4.2.93 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{3,5-Br-Salophen})]$ (21)^[199]



7. EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung nach AAV 3: H₂3,5-Br-Salophen (1.00 g, 1.59 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.40 g, 1.59 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.98 g (90 %, Lit. k. A.), schwarzes Pulver.

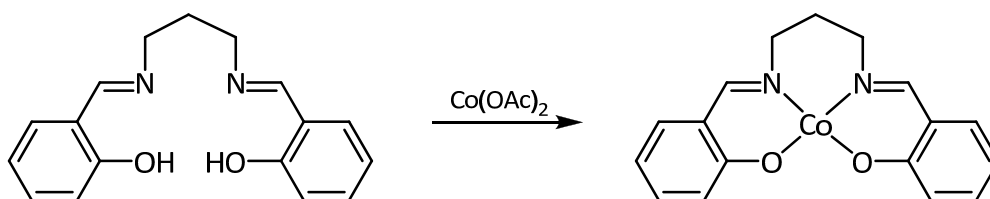
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für [C₂₀H₁₀CoBr₄N₂O₂]⁺ = 684.6802, gefunden [M⁺] = 684.6808.

Elementaranalyse: C₂₀H₁₀CoBr₄N₂O₂ (684.7 g/mol) in Gew %

berechnet: C 34.87 H 1.46 N 4.07

gefunden: C 34.79 H 1.61 N 4.00.

7.4.2.94 Darstellung von [Co^{II}(Prop-Salen)] (22)^[64]



Darstellung nach AAV 3: H₂Prop-Salen (0.80 g, 2.84 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.71 g, 2.84 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.88 g (91 %, Lit. k. A.), ockerfarbener Feststoff.

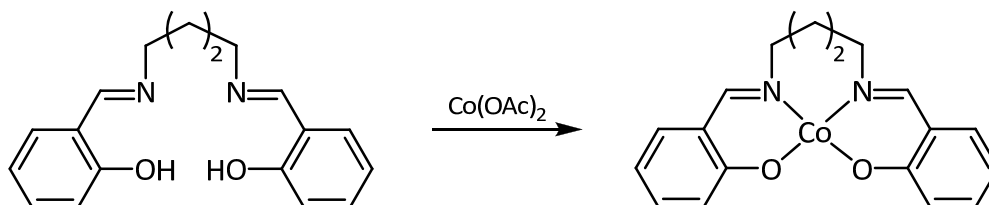
ESI-MS (MeOH): m/z (%) = 339.1 (98.7) [M⁺].

Elementaranalyse: C₁₇H₁₆CoN₂O₂ x 2 H₂O (375.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 54.41 H 5.37 N 7.46

gefunden: C 53.15 H 4.64 N 6.41.

7.4.2.95 Darstellung von [Co^{II}(But-Salen)] (23)^[64]



Darstellung nach AAV 3: H₂But-Salen (0.74 g, 2.50 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.62 g, 2.50 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.76 g (86 %, Lit. k. A.), ockerfarbener Feststoff.

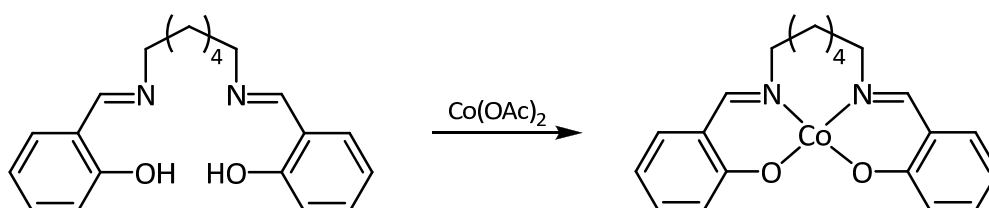
ESI-MS (MeOH): m/z (%) =353.2 (98.7), [M⁺].

Elementaranalyse: C₁₈H₁₈CoN₂O₂ x 2 H₂O (375.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 61.20 H 5.14 N 7.93

gefunden: C 60.78 H 4.94 N 7.01.

7.4.2.96 Darstellung von [Co^{II}(Hex-Salen)] (25)^[64]



Darstellung nach AAV 3: H₂Hex-Salen (0.81 g, 2.50 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.62 g, 2.50 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.76 g (80 %, Lit. k. A.), oranger Feststoff.

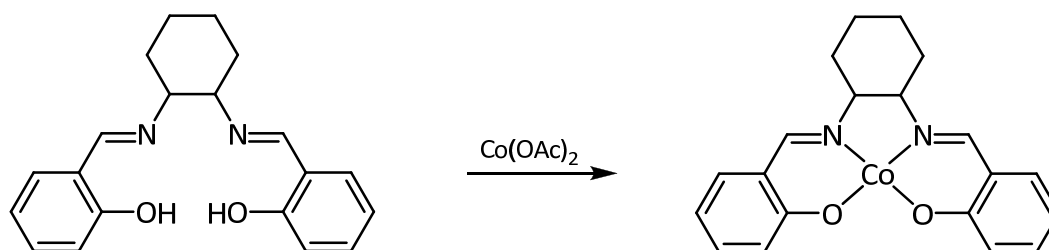
ESI-MS (MeOH): m/z (%) =381.1 (15.2) [M⁺].

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{CoN}_2\text{O}_2$ (381.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 62.99 H 5.82 N 7.35

gefunden: C 63.72 H 5.81 N 7.32.

7.4.2.97 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salchxn})]$ (28)^[223]



Darstellung nach AAV 3: $\text{H}_2\text{Cyclohex-Salen}$ (2.00 g, 6.21 mmol, 1.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (1.55 g, 6.21 mmol, 1.00eq).

Ausbeute: 2.11 g (93 %, Lit. 66 %), oranger Feststoff.

$^1\text{HNMR}$: (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 18.11 (s, 4 H), 17.11 (s, 2 H), 15.63 (s, 2 H), 11.69 (s, 2 H), 10.80 (s, 2 H), 9.30 (s, 3 H), -0.06 (s, 3 H), -13.59 (s, 2 H).

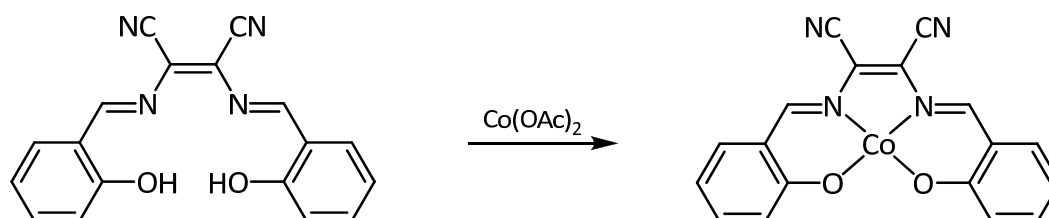
ESI-MS (MeOH): m/z (%) = 379 (63.9 %) $[\text{M}^+]$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{CoN}_2\text{O}_2$ (379.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 63.33 H 5.31 N 7.39

gefunden: C 62.71 H 5.40 N 7.19.

7.4.2.98 Darstellung von [Co^{II}(Damnsalen)] (29)^[202]



Darstellung nach AAV 3: H₂Damnsalen (1.00 g, 3.14 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.78 g, 3.14 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.98 g (83 %, Lit. k. A.), schwarz-violetter Feststoff.

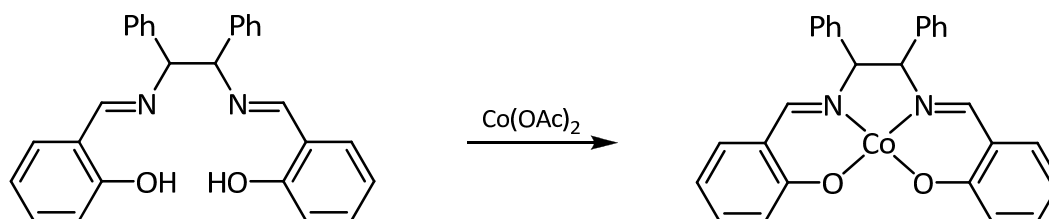
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für [C₁₈H₁₀CoN₄O₂Na]⁺ = 396.0028, gefunden [M⁺] = 396.0026.

Elementaranalyse: C₁₈H₁₀CoN₄O₂ x H₂O (393.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 55.26 H 3.09 N 14.32

gefunden: C 55.60 H 3.90 N 13.73.

7.4.2.99 Darstellung von [Co^{II}(Mdpsalen)] (30)^[203]



Darstellung nach AAV 3: meso-H₂Mdpsalen (1.40 g, 3.35 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.83 g, 3.35 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.38 g (87 %, Lit. k. A.), orange-roter Feststoff.

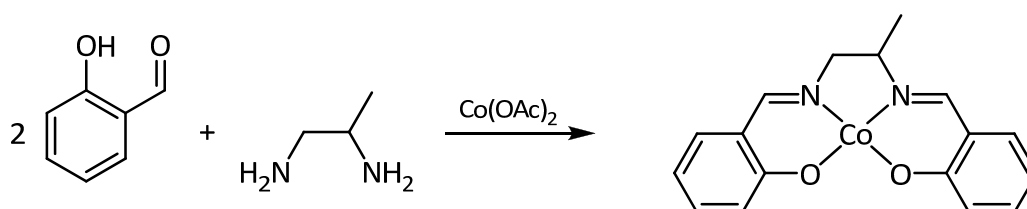
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{CoN}_2\text{O}_2\text{Na}]^+ = 500.0905$, gefunden $[\text{M}^+] = 500.0919$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{CoN}_2\text{O}_2$ (475.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 70.44 H 4.64 N 5.87

gefunden: C 69.33 H 4.81 N 5.70.

7.4.2.100 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salpen})]$ (31)^[224]



Unter Schutzgas wurden 4.00 ml Salicylaldehyd (37.5 mmol, 2.00 eq) sowie 1.62 ml 1,2-Propyldiamin (18.8 mmol, 1.00 eq) in 30 ml Methanol vorgelegt. Anschließend wurden 4.67 g $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ (18.8 mmol, 1.00 eq) zugegeben, wobei die hellgelbe Lösung allmählich in eine rote Suspension überging. Es wurde drei Stunden lang unter Rückfluss erhitzt, auf RT abkühlen gelassen und der entstandene Feststoff abfiltriert. Der Filtrierkuchen wurde mit Wasser und Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

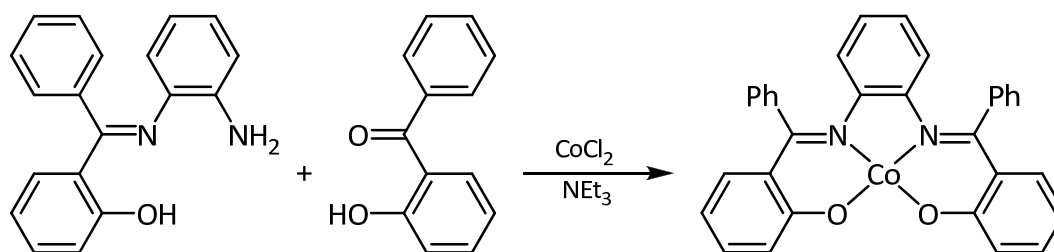
Ausbeute: 5.74 g (90 %, Lit. k.A.), rot-brauner Feststoff.

EI-MS (70 eV): m/z (%) = 339 (100 %) $[\text{M}^+]$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{CoN}_2\text{O}_2$ (475.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 60.19 H 4.75 N 8.26

gefunden: C 59.77 H 5.02 N 8.21.

7.4.2.101 Darstellung von [Co^{II}(α -Ph-Salophen)] (39)^[39]

Die Verbindung ist literaturbekannt,^[39] das folgende Verfahren zur Darstellung des Co(II)-Komplexes nicht. In 50 ml Ethanol wurden 2.25 g *N*-(2-Hydroxybenzophenyl)-2-aminobenzol (7.81 mmol, 1.00 eq), 1.55 g 2-Hydroxybenzophenon (7.81 mmol, 1.00 eq), 2.18 ml Triethylamin (15.6 mmol, 2.00 eq) und 1.86 g CoCl₂ × 6 H₂O (7.81 mmol, 1.00 eq) suspendiert und für 72 h Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es fiel ein brauner Feststoff aus, der abfiltriert und getrocknet wurde.

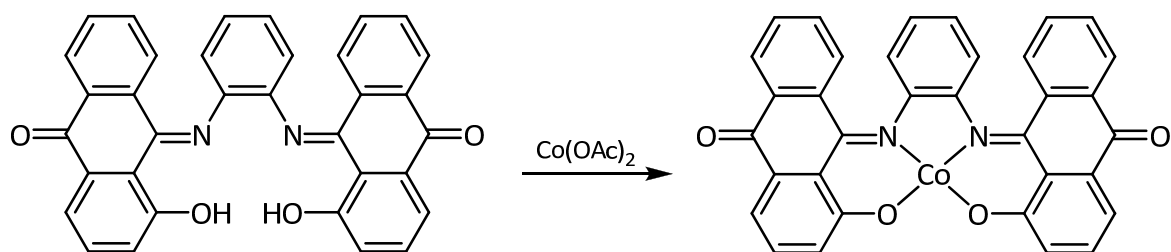
Ausbeute: 1.09 g (60 %, Lit. k.A.), brauner Feststoff.

HRMS-ESI (MeOH): *m/z* (%) = berechnet für [C₃₂H₂₂CoN₂O₂]⁺ = 525.1008, gefunden [M⁺] = 525.1006.

Elementaranalyse: C₃₂H₂₂CoN₂O₂ × 4 H₂O (759.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 64.32 H 5.06 N 4.69

gefunden: C 64.31 H 4.69 N 4.26.

7.4.2.102 Darstellung von [Co^{II}(Anthraphen)] (40)

In 10 ml trockenem THF wurden 0.10 g H₂Anthraphen (0.20 mmol, 1.00 eq) suspendiert. Nach Zugabe von 0.05 g Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.20 mmol, 1.00 eq), gelöst in 2 ml Wasser, schlug die Farbe schlagartig von Rot nach Braun um. Anschließend wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Suspension wurde abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: wurde nicht bestimmt, brauner Feststoff.

IR-Spektroskopie (ATR, KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3411 (b), 2962 (w), 1667 (s), 1589 (s), 1488 (w), 1451 (m), 1345 (m), 1320 (w), 1290 (s), 1272 (s), 1227 (m), 1157 (w), 1095 (w), 1015 (w), 882 (w), 860 (w), 829 (w), 785 (m), 765 (w), 710 (s), 659 (w), 617 (w), 551 (w), 535 (w), 523 (w), 488 (w), 470 (w).

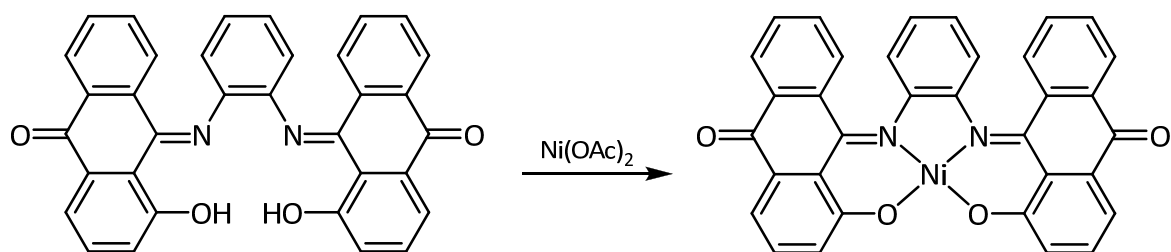
HRMS-APCI (MeOH): m/z (%) = berechnet für [C₁₈H₁₁CoN₃O₄H]⁺ = 578.0671, gefunden [M+H⁺] = 578.0663.

Elementaranalyse: C₃₄H₁₈CoN₂O₄ x 3 H₂O (631.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 64.67 H 3.83 N 4.44

gefunden: C 64.80 H 3.44 N 3.05.

7.4.2.103 Darstellung [Ni^{II}(Anthraphen)]



Darstellung nach AAV 3: H₂Anthraphen (0.09 g, 0.17 mmol, 1.00 eq), Ni(OAc)₂ x 4 H₂O (0.04 g, 0.17 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: wurde nicht bestimmt, schwarz-violette Mikrokristalle.

¹HNMR: (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.31 (dd, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 2 H, 5-*H_{Ar}*), 7.98 (d, *J* = 8.1 Hz, 2 H, 8-*H_{Ar}*), 7.76 (dd, *J* = 6.4, 1.9 Hz, 2 H, 4-*H_{Ar}*), 7.69 (t, *J* = 7.9, 7.1, 1.1 Hz, 2 H, 6-*H_{Ar}*), 7.58 (dt, *J* = 8.1, 7.1, 1.3 Hz, 2 H, 7-*H_{Ar}*), 7.40-7.50 (m, 4 H, 2+3*H_{Ar}*), 6.71 (dd, *J* = 6.2, 3.4 Hz, 2 H, 13-*H_{Ar}*), 6.61 (dd, *J* = 6.2, 3.4 Hz, 2 H, 12-*H_{Ar}*).

¹HNMR: (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 132.5 (8-*C_{Ar}*), 131.5 (3-*C_{Ar}*), 130.8 (7-*C_{Ar}*), 129.7 (13-*C_{Ar}*), 129.0 (6-*C_{Ar}*), 127.1 (9-*C_{Ar}*), 124.5 (12-*C_{Ar}*), 123.4 (4-*C_{Ar}*), 117.5 (2-*C_{Ar}*).

Anm.: Die Löslichkeit der Substanz war nicht hinreichend, um die quartären Kohlenstoffatome aufzulösen.

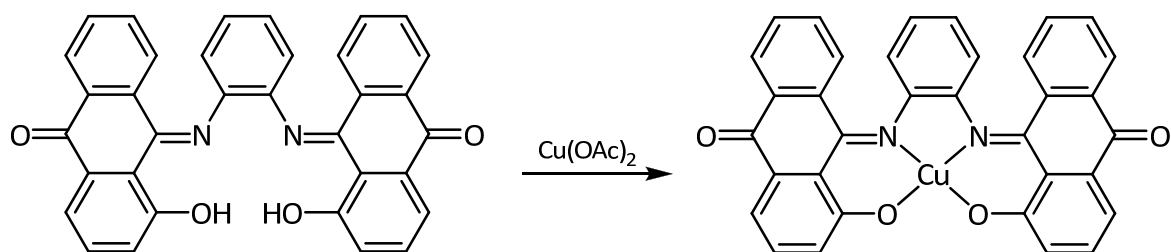
IR-Spektroskopie (ATR, KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3487 (b), 3063 (w), 1662 (s), 1582 (s), 1495 (s), 1471 (s), 1450 (w), 1409 (m), 1375 (m), 1307 (m), 1269 (m), 1232 (w), 1156 (w), 1143 (w), 1074 (w), 1027 (w), 896 (w), 828 (w), 810 (w), 773 (m), 755 (w), 721 (w), 703 (m), 656 (w), 620 (w), 549 (w), 519 (w).

HRMS-APCI (MeOH): *m/z* (%) = berechnet für [C₃₄H₁₈CoN₂O₄H]⁺ = 577.0693, gefunden [M⁺] = 577.00684.

Elementaranalyse: C₃₄H₁₈NiN₂O₄ (439.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 70.75 H 3.14 N 4.85

gefunden: C 70.10 H 3.29 N 4.46.

7.4.2.104 Darstellung [Cu^{II}(Anthraphen)]

In 10 ml trockenem THF wurden 0.10 g H₂Anthraphen (0.20 mmol, 1.00 eq) suspendiert. Nach Zugabe von 0.04 g Cu(OAc)₂ x 4 H₂O (0.20 mmol, 1.00 eq), gelöst in 2 ml Wasser, zugetropft. Die Farbe schlug schlagartig von Rot nach Schwarz um. Anschließend wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Suspension wurde abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: wurde nicht bestimmt, schwarze Mikrokristalle.

IR-Spektroskopie (ATR, KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3415 (b), 1663 (s), 1581 (s), 1502 (s), 1474 (w), 1408 (m), 1354 (w), 1306 (m), 1265 (m), 1221 (w), 1139 (w), 1073 (w), 1023 (w), 888 (w), 828 (w), 801 (w), 773 (m), 711 (m), 696 (m), 658 (w), 612 (w), 543 (w), 434 (w).

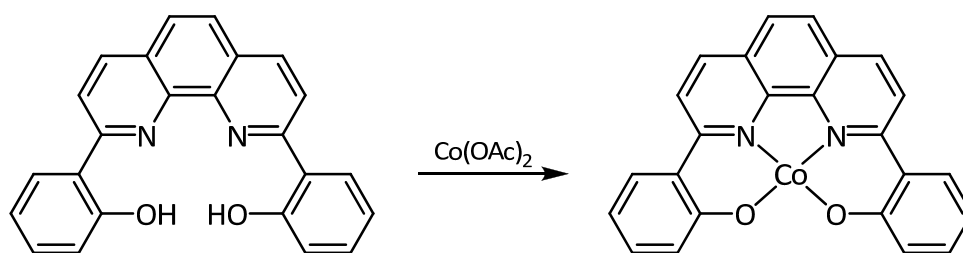
HRMS-APCI (MeOH): m/z (%) = berechnet für [C₃₄H₁₈CuN₂O₄H]⁺ = 582.0635, gefunden [M⁺] = 582.00627.

Elementaranalyse: C₃₄H₁₈CoN₂O₄ x H₂O (439.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 70.16 H 3.12 N 4.81

gefunden: C 69.29 H 3.18 N 4.45.

7.4.2.105 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})]$ (42)^[74]



Darstellung nach AAV 3: H_2Bpphen (0.15 g, 0.41 mmol, 1.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.10 g, 0.41 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.10 g (60 %, Lit. 83 %), roter Feststoff.

$^1\text{H NMR}$: (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 56.28 (s, 2 H), 35.76 (s, 2 H), 28.56 (s, 2 H), 27.33 (s, 2 H), 26.88 (s, 2 H), 14.99 (s, 2 H), -7.35 (s, 2 H).

IR-Spektroskopie (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3433 (b), 3053 (w), 1586 (s), 1554 (w), 1543 (m), 1508 (s), 1490 (s), 1469 (m), 1438 (s), 1411 (w), 1364 (m), 1334 (m), 1288 (s), 1246 (w), 1223 (w), 1206 (m), 1154 (w), 1134 (w), 1013 (w), 848 (s), 776 (w), 764 (w), 748 (s), 725 (w), 669 (w), 657 (w), 601 (w), 575 (w), 541 (w), 525 (w), 499 (w), 466 (w), 440 (w), 414 (w).

ESI-MS (MeOH): m/z (%) = 421.1 (100) $[\text{M}^+]$.

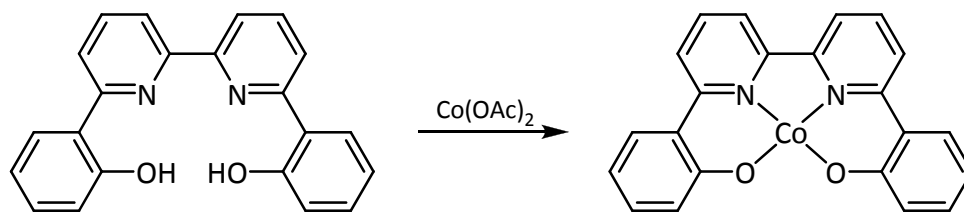
Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{CoN}_2\text{O}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (439.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 65.61 H 3.67 N 6.38

gefunden: C 65.74 H 3.62 N 6.25.

7.4.2.106 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpbipy})]$ (43)^[77]

7. EXPERIMENTELLER TEIL



Darstellung nach AAV 3: H₂Bpbp (0.10 g, 0.29 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.07 g, 0.29 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.09 g (80 %, Lit. 94 %LIT), orange-brauner Feststoff.

IR-Spektroskopie (ATR, KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3399 (b), 3082 (w), 1592 (s), 1569 (s), 1541 (m), 1464 (s), 1402 (m), 1376 (w), 1320 (m), 1297 (m), 1263 (m), 1247 (m), 1225 (m), 1186 (m), 1139 (w), 1125 (w), 1113 (w), 1004 (w), 852 (m), 810 (m), 760 (s), 732 (w), 649 (w), 630 (w), 585 (w), 537 (w), 438 (w).

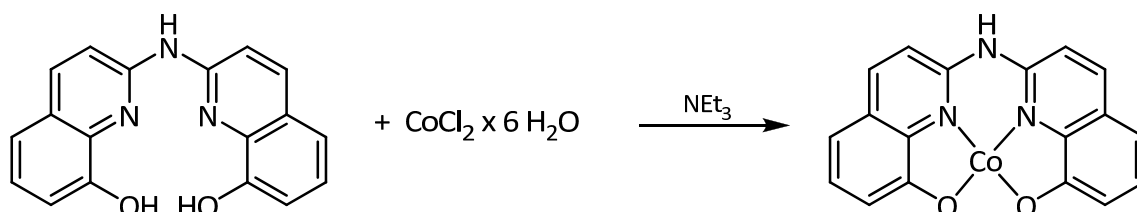
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für [C₂₂H₁₄CoN₂O₂]⁺ = 397.0382, gefunden [M⁺] = 397.0378.

Elementaranalyse: C₂₂H₁₄CoN₂O₂ (397.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 66.51 H 3.55 N 7.05

gefunden: C 65.72 H 3.83 N 6.65.

7.4.2.107 Darstellung von [Co^{II}(Abhq)] (44)



Darstellung nach AAV 4: H₂Abhq (0.20 g, 0.63 mmol, 1.00 eq), CoCl₂ x 6 H₂O (0.15 g, 0.63 mmol, 1.00 eq), 0.09 ml NEt₃ (2.00 mmol, 2.00 eq).

Ausbeute: 0.18 g (78 %), orangebrauner Feststoff.

¹HNMR: (400 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 69.26 (s, 2 H), 52.76 (s, 2 H), 39.39 (s, 2 H), 36.33 (s, 2 H), 26.16 (s, 3 H).

IR-Spektroskopie (ATR, KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3550 (b), 3291 (b), 3049 (b), 2891 (b), 1648 (w), 1586 (w), 1561 (s), 1473 (m), 1428 (m), 1398 (w), 1364 (w), 1336 (s), 1311 (m), 1281 (m), 1146 (m), 1103 (m), 1053 (w), 976 (w), 820 (s), 788 (w), 729 (s), 646 (w), 614 (w), 594 (w), 518 (w), 432 (w), 432 (w), 411 (w).

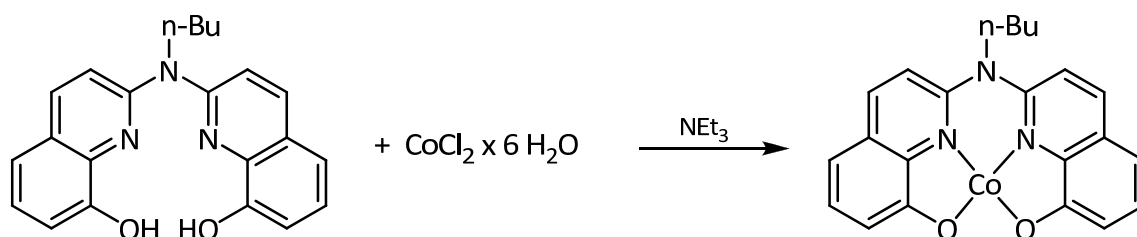
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{CoN}_3\text{O}_2]^+ = 360.0178$, gefunden $[\text{M}^+] = 360.0171$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{CoN}_3\text{O}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (378.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 57.16 H 3.46 N 11.11

gefunden: C 56.83 H 3.65 N 11.12.

7.4.2.108 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})]$ (45)



Darstellung nach AAV 4: H_2Babhq (0.36 g, 1.00 mmol, 1.00 eq), $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.24 g, 0.29 mmol, 1.00 eq), 0.28 ml NEt_3 (2.00 mmol, 2.00 eq).

Ausbeute: 0.33 g (80 %), oranger Feststoff.

¹HNMR: (400 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 77.99 (s, 2 H), 32.83 (s, 2 H), 31.20 (s, 2 H), 25.34 (s, 2 H), 21.92 (s, 2 H), 14.92 (s, 2 H), 12.70 (s, 2 H), 11.60 (s, 2 H), 4.69 (s, 3 H).

IR-Spektroskopie (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 2958 (w), 1609 (m), 1558 (s), 1495 (s), 1463 (s), 1439 (s), 1387 (m), 1361 (m), 1341 (s), 1319 (m), 1288 (s), 1210 (w), 1154 (w), 1127 (w), 1095 (m),

1048 (w), 981 (w), 930 (w), 892 (w), 863 (m), 826 (s), 748 (s), 657 (w), 594 (w), 544 (m), 510 (m).

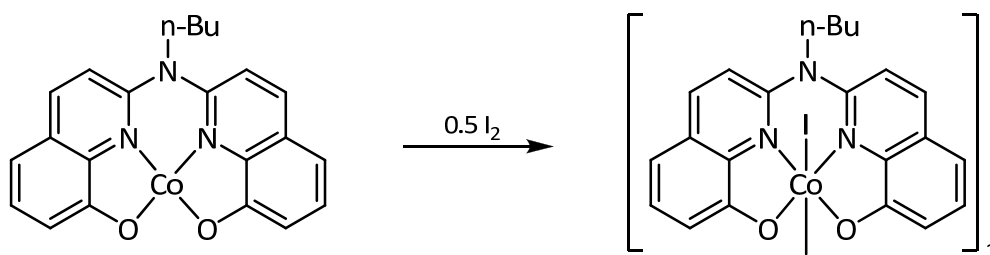
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{CoN}_2\text{O}_2]^+ = 416.0804$, gefunden $[\text{M}^+] = 416.0803$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{CoN}_3\text{O}_2$ (416.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 63.47 H 4.60 N 10.09

gefunden: C 63.16 H 4.71 N 10.10.

7.4.2.109 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Babhq})]\text{I}$



In 200 ml THF wurden 0.46 g $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Babhq})]$ (1.11 mmol, 1.00 eq) suspendiert und 0.14 g I_2 (0.55 mmol, 1.00 eq) zugegeben. Direkt nach der Zugabe verfärbte sich die Suspension braun. Es wurde 12 h rühren gelassen, der Feststoff abfiltriert, mit Wasser sowie THF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.25 g (42 %), brauner Feststoff.

$^1\text{HNMR}$: (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 8.65 (d, $J = 9.2$ Hz, 2 H, 4- H_{Ar}), 7.93 (d, $J = 9.2$ Hz, 2 H, 3- H_{Ar}), 7.54-7.68 (m, 4 H, 5+6- H_{Ar}), 7.27 (d, $J = 7.2$ Hz, 2 H, 7- H_{Ar}), 4.68 (s, 2 H, N- CH_2), 1.95-1.97 (m, 2 H, N- CH_2 - CH_2), 1.43-1.47 (m, 2 H, CH_2 - CH_2 - CH_3), 0.90-1.02 (m, 3 H, CH_2 - CH_3).

$^{13}\text{CNMR}$: (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 166.9 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OH}$), 149.8 (2- C_{Ar}), 145.9 (8'- C_{Ar}), 140.6 (4- C_{Ar}), 128.3 (4'- C_{Ar}), 125.6 (6- C_{Ar}), 116.3 (5- C_{Ar}), 114.7 (3- C_{Ar}), 112.2 (7- C_{Ar}), 50.3 (N- CH_2), 29.7 (N- CH_2 - CH_2), 18.8 (N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 13.9 (CH_2 - CH_3).

IR-Spektroskopie (ATR, KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3300 (b), 2958 (w), 1609 (m), 1558 (s), 1495 (s), 1463 (m), 1439 (s), 1387 (m), 1361 (w), 1341 (w), 1319 (w), 1288 (m), 1210 (w), 1154 (w), 1127 (w), 1095 (m), 1048 (w), 981 (w), 930 (w), 892 (w), 863 (w), 826 (w), 748 (m), 657 (w), 594 (w), 544 (w), 510 (w).

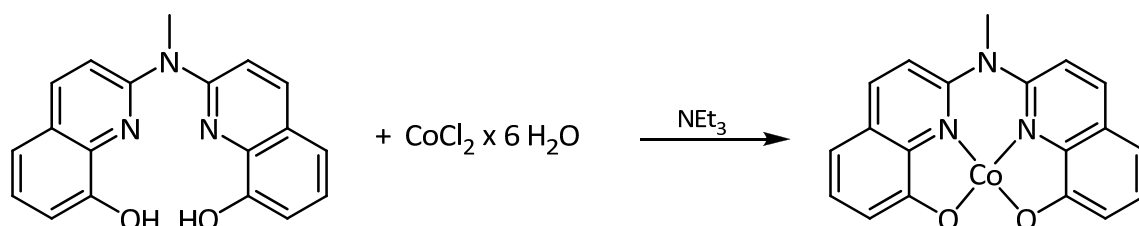
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für Kation $[\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{CoN}_2\text{O}_2]^+ = 416.0804$, gefunden $[\text{M}^+] = 416.0803$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{CoI}_1\text{N}_3\text{O}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (561.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 47.08 H 3.77 N 7.49

gefunden: C 46.45 H 4.12 N 7.11.

7.4.2.110 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})]$ (46)



Darstellung nach AAV 4: H_2Mabhq (0.31 g, 1.00 mmol, 1.00 eq), $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ (0.24 g, 0.29 mmol, 1.00eq), 0.28 ml NEt_3 (2.00 mmol, 2.00 eq).

Anstelle von Methanol wurde DMF verwendet. Aus der Mutterlauge lässt sich mit Wasser noch Produkt ausfällen.

Ausbeute: 0.33 g (89 %), oranger Feststoff.

$^1\text{HNMR}$: (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 81.42 (s, 2 H), 32.84 (s, 2 H), 31.97 (s, 3 H), 31.36 (s, 2 H), 21.89 (s, 2 H), 12.83 (s, 2 H).

IR-Spektroskopie (ATR, KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3410 (b), 3036 (b), 1610 (m), 1587 (m), 1560 (s), 1499 (s), 1476 (s), 1439 (s), 1389 (m), 1357 (m), 1336 (s), 1271 (w), 1243 (w), 1216 (w), 1181 (w), 1124 (m), 1103 (m), 1047 (w), 946 (w), 862 (w), 827 (s), 794 (w), 739 (s), 602 (w), 577 (w), 540 (w), 514 (w).

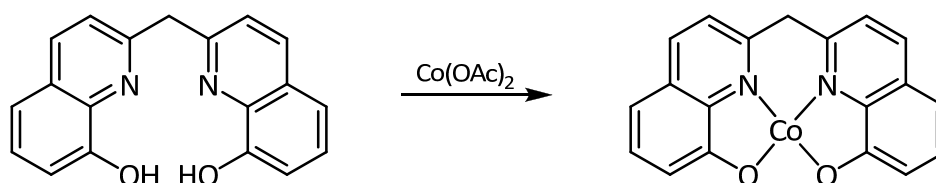
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[C_{19}H_{13}CoN_3O_2]^+ = 374.0334$, gefunden $[M^+] = 374.0334$.

Elementaranalyse: $C_{19}H_{13}CoN_3O_2 \times H_2O$ (392.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 58.17 H 3.85 N 10.71

gefunden: C 58.06 H 3.94 N 10.74.

7.4.2.111 Darstellung von $[Co^{II}(Mbhq)]$ (47)



Darstellung nach AAV 3: H_2Mbhq (0.38 g, 1.26 mmol, 1 eq), $Co(OAc)_2 \times 4 H_2O$ (0.31 g, 1.26 mmol, 1 eq).

Ausbeute: 0.38 g (84 %), brauner Feststoff.

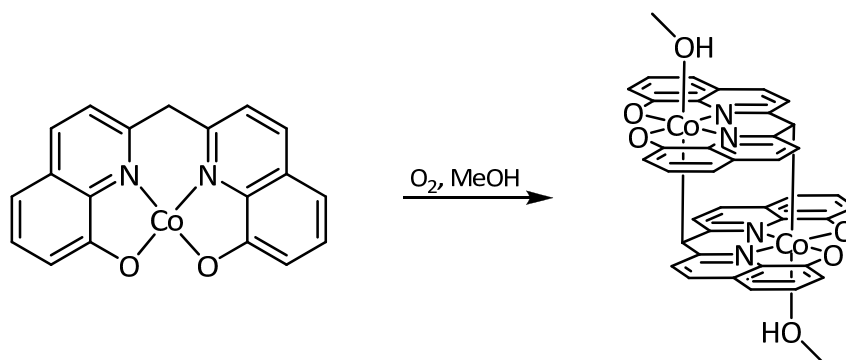
IR-Spektroskopie (ATR, KBr): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3446 (b), 3051 (w), 2886 (w), 1622 (w), 1572 (s), 1497 (s), 1450 (s), 1404 (w), 1380 (m), 1328 (m), 1293 (m), 1271 (w), 1210 (w), 1187 (w), 1141 (m), 1100 (w), 925 (w), 828 (m), 796 (w), 750 (s), 647 (w), 562 (m), 522 (m), 487 (w), 464 (w), 438 (w).

HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[C_{19}H_{12}CoN_2O_3]^+ = 374.0334$, gefunden $[M^+] = 374.0334$.

Elementaranalyse: $C_{19}H_{12}CoN_2O_2 \times 2 H_2O$ (392.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 57.73 H 4.08 N 7.09

gefunden: C 57.17 H 3.67 N 6.90.

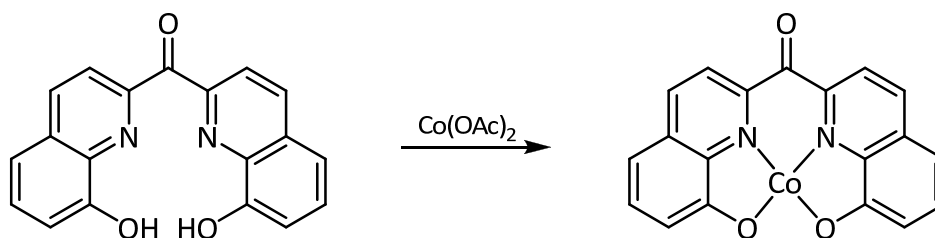
7.4.2.112 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{MbHQ})]_2$ 

Es wurden 0.10 g $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{MbHQ})]$ (0.28 mmol, 1.00 eq) in 10 ml Methanol suspendiert und 24 h bei Raumtemperatur rühren gelassen. Der schwarze, mikrokristalline Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.05 g (100 %), schwarze Mikrokristalle.

^1H NMR: (300 MHz, d_8 -THF): δ (ppm) = 7.58 (d, J = 9.0 Hz, 2 H, 4- H_{Ar}), 7.19 (d, J = 9.0 Hz, 2 H, 3- H_{Ar}), 6.97 (dd, J = 7.8, 1.1 Hz, 2 H, 5- H_{Ar}), 6.86 (t, J = 7.8, 7.6 Hz, 2 H, 6- H_{Ar}), 6.57 (dd, J = 7.6, 1.1 Hz, 2 H, 7- H_{Ar}), 5.89 (s, 1 H, Ar-CH-Ar).

Anm.: Die Löslichkeit der Substanz war nicht ausreichend für ein ^{13}C -NMR-Experiment.

7.4.2.113 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CbHQ})]$ (48)

Darstellung nach AAV 3: H₂Cbhq (0.50 g, 1.58 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (0.39 g, 1.58 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.54 g (92 %), violetter Feststoff.

¹HNMR: (400 MHz, *d*₆-DMSO): δ (ppm) = 58.86 (s, 2 H), 43.30 (s, 2 H), 29.51 (s, 2 H), 4.00 (s, 4 H).

IR-Spektroskopie (ATR, KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3367 (b), 3051 (w), 1646 (s), 1592 (s), 1551 (m), 1493 (w), 1446 (s), 1427 (w), 1374 (s), 1343 (s), 1289 (m), 1219 (w), 1167 (w), 1134 (w), 1105 (s), 1052 (w), 962 (m), 890 (w), 869 (w), 853 (m), 816 (m), 761 (m), 745 (m), 636 (w), 602 (w), 542 (w).

HRMS-ESI (MeOH): *m/z* (%) = berechnet für [C₁₉H₁₀CoN₂O₂]⁺ = 374.0096, gefunden [M⁺] = 374.0096.

Elementaranalyse: C₁₉H₁₀CoN₂O₂ x 2 H₂O (392.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 55.76 H 3.45 N 6.84

gefunden: C 55.76 H 3.44 N 6.78.

7.4.2.114 Darstellung von [{Co^{III}Cbhq(OAc)₂}{Co(OAc)₂}]

Es wurden 0.71 g Co(OAc)₂ x 4 H₂O (2.85 mmol, 3.00 eq) und 0.60 g H₂Cbhq in 30 ml Methanol suspendiert. Die lila Suspension wurde 12 h rühren gelassen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wurde in 7 ml THF/Methanol (1:1) suspendiert und der Feststoff abfiltriert, mit wenig Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.49 g (18 %), violetter Feststoff.

IR-Spektroskopie (KBr): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$: 3423 (b), 3050 (w), 1672 (w), 1651 (w), 1592 (s), 1553 (s), 1494 (w), 1450 (s), 1375 (s), 1342 (s), 1309 (w), 1289 (w), 1166 (w), 1131 (w), 1106 (m), 1042

7. EXPERIMENTELLER TEIL

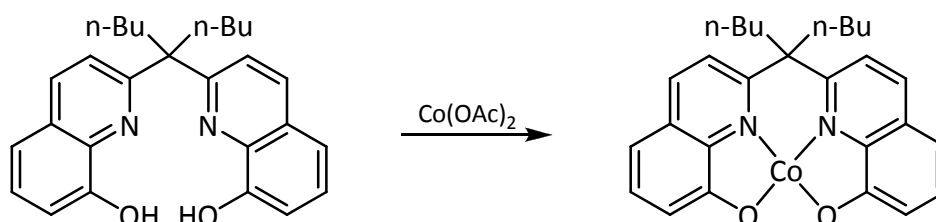
(w), 962 (w), 853 (m), 816 (m), 749 (m), 695 (w), 648 (w), 619 (w), 560 (w), 542 (w), 504 (w), 446 (w), 413 (w).

Elementaranalyse: $C_{44}H_{29}Co_3N_4O_{12}$ (982.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 53.79 H 2.98 N 5.70

gefunden: C 54.19 H 3.81 N 5.57.

7.4.2.115 Darstellung von $[Co^{II}(Nbhq)]$ (49)



Darstellung nach AAV 3: H_2Nbhq (0.50 g, 1.58 mmol, 1.00 eq), $Co(OAc)_2 \times 4 H_2O$ (0.39 g, 1.58 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.93 g (80 %), ockerfarbener Feststoff.

1H NMR: (400 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) =

IR-Spektroskopie (KBr): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3051 (w), 2955 (w), 2926 (w), 2868 (w), 1638 (m), 1565 (s), 1496 (s), 1439 (s), 1381 (m), 1292 (w), 1199 (m), 1175 (m), 1146 (w), 1111 (w), 1095 (m), 978 (w), 842 (w), 747 (w), 521 (w), 502 (w).

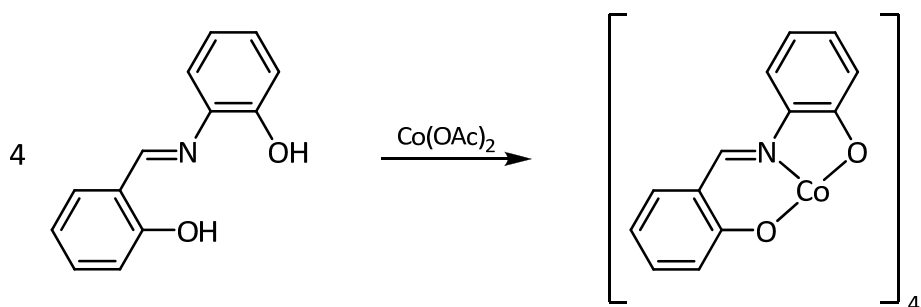
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[C_{27}H_{28}CoN_2O_2]^+ = 471.1477$, gefunden $[M^+] = 471.1483$.

Elementaranalyse: $C_{27}H_{28}CoN_2O_2$ (507.2 g/mol) in Gew %

berechnet: C 63.90 H 6.36 N 5.52

gefunden: C 63.24 H 6.47 N 5.27.

7.4.2.116 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})]$ (51)^[85]



Darstellung nach AAV 3: H_2Sap (3.00 g, 14.1 mmol, 1.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (3.51 g, 14.1 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 3.33 g (88 %, Lit.: k. A.), ockerfarbener Feststoff.

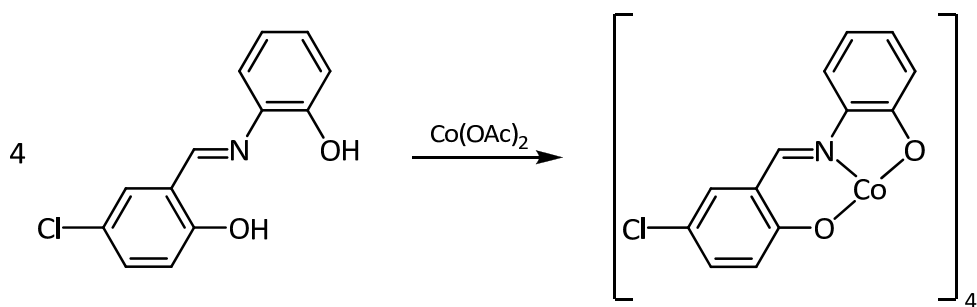
MALDI-TOF (ohne Matrix): m/z (%) = 269 (55.3) $[\text{M}^+]$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{CoN}_1\text{O}_2$ (269.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 57.80 H 3.40 N 5.20

gefunden: C 57.42 H 3.49 N 5.13.

7.4.2.117 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(5\text{-Cl-Sap})]$ (52)



Darstellung nach AAV 3: $\text{H}_25\text{-Cl-Sap}$ (0.75 g, 3.03 mmol, 1 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.76 g, 3.03 mmol, 1 eq).

Ausbeute: 0.67 g (72 %), ockerfarbener Feststoff.

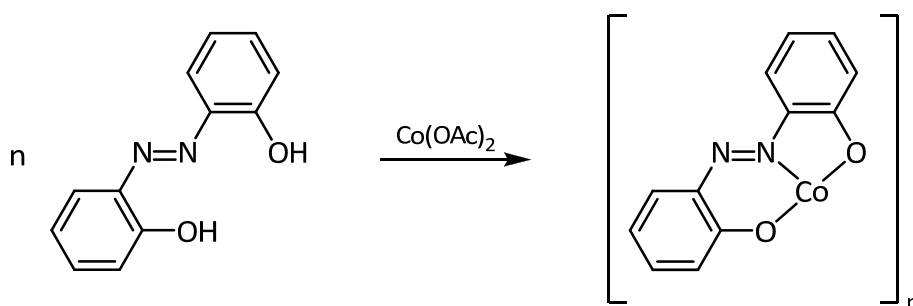
MALDI-TOF (ohne Matrix): m/z (%) = 305 (44.3) $[M^+]$.

Elementaranalyse: $C_{13}H_8ClCoN_1O_2 \times 0.5 H_2O$ (322.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 49.79 H 2.89 N 4.47

gefunden: C 49.74 H 3.07 N 4.41.

7.4.2.118 Darstellung von $[Co^{II}(Abp)]$ (56)^[97]



Darstellung nach AAV 3: H_2Abp (0.75 g, 3.03 mmol, 1.00 eq), $Co(OAc)_2 \times 4 H_2O$ (0.76 g, 3.03 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.78 g (95 %, Lit.: k. A.), rotbrauner Feststoff.

HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[C_{24}H_{16}CoN_4O_4]^-$ = 483.0509, gefunden $[M^-]$ = 483.0492.

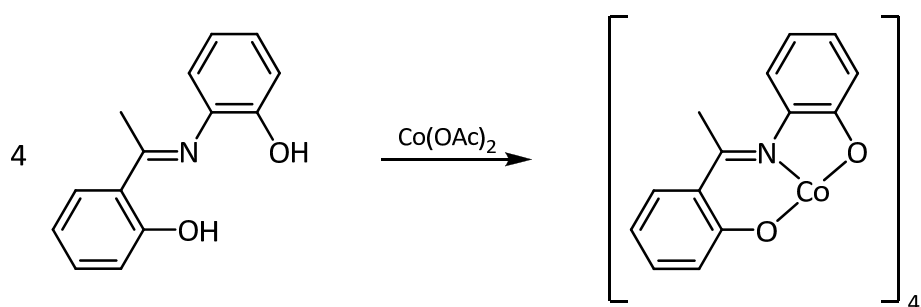
Elementaranalyse: $C_{12}H_8CoN_2O_2$ (271.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 53.16 H 2.97 N 10.34

gefunden: C 53.44 H 3.27 N 10.34.

Anm.: Das Ergebnis der Elementaranalyse spricht für $[CoL]$, das Ergebnis der Massenanalytik für $[CoL_2]^-$.

7.4.2.119 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Me-Sap})]$ (57)^[225]



Darstellung nach AAV 3: $\text{H}_2\alpha\text{-Me-Sap}$ (0.53 g, 2.33 mmol, 1.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ (0.58 g, 2.33 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.36 g (55 %), ockerfarbener Feststoff.

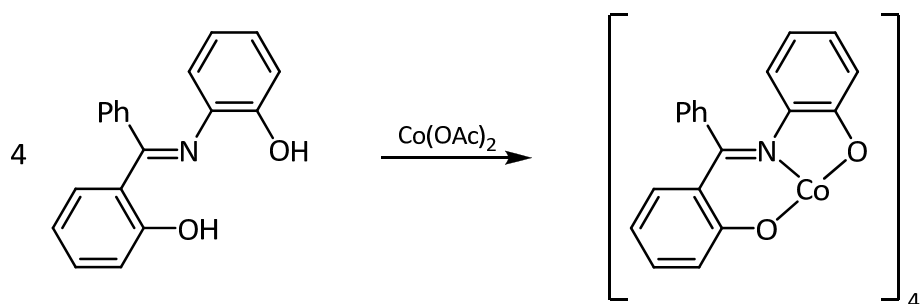
MALDI-TOF (ohne Matrix): m/z (%) = 284 $[\text{M}^+]$, 568 $[\text{M}_2^+]$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_4 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$ (640.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 55.64 H 4.34 N 4.64

gefunden: C 54.99 H 4.57 N 4.37.

7.4.2.120 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Sap})]$ (58)



Darstellung nach AAV 3: $\text{H}_2 \alpha\text{-Ph-Sap}$ (1.00 g, 3.46 mmol, 1.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$ (0.86 g, 3.46 mmol, 1.0 eq).

Ausbeute: 1.13 g (95 %), ockerfarbener Feststoff.

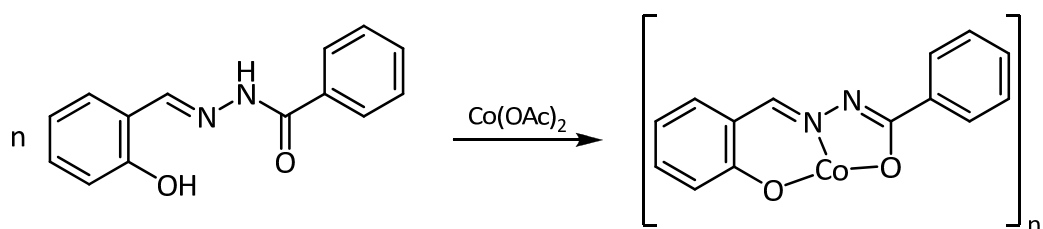
MALDI-TOF (ohne Matrix): m/z (%) = 346 [M^+], 692 [M_2^+].

Elementaranalyse: $C_{19}H_{13}CoN_1O_2$ (346.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 65.91 H 3.78 N 4.05

gefunden: C 65.34 H 3.68 N 4.01.

7.4.2.121 Darstellung von $[Co^{II}(Bbh)]$ (59)^[226]



Darstellung nach AAV 3: H_2Bbh (1.00 g, 4.16 mmol, 1.00 eq), $Co(OAc)_2 \times 4 H_2O$ (1.04 g, 3.46 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.92 g (74 %, Lit.: k. A.), oranger Feststoff.

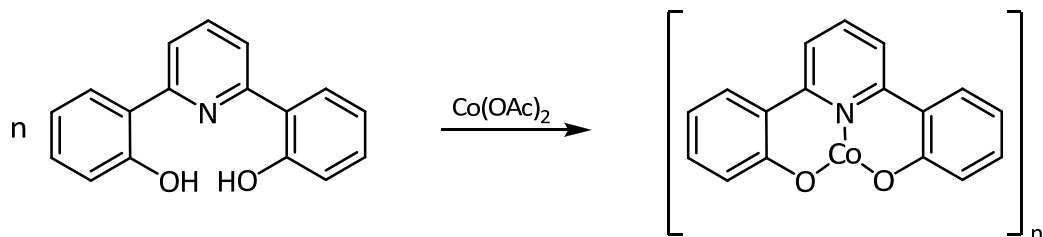
MALDI-TOF (ohne Matrix): m/z (%) = 297 [M^+].

Elementaranalyse: $C_{28}H_{20}CoN_4O_4 \times H_2O$ (612.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 54.92 H 3.62 N 9.15

gefunden: C 54.39 H 4.26 N 8.67.

7.4.2.122 Darstellung von [Co^{II}(Bpp)] (60)



Darstellung nach AAV 3: H₂Bpp (1.30 g, 4.94 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (1.23 g, 4.94 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.00 g (63 %), mintgrüner Feststoff.

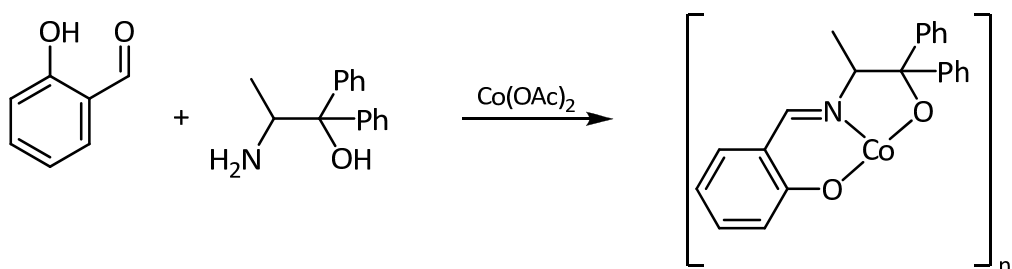
MALDI-TOF (ohne Matrix): m/z (%) = 320 [M⁺].

Elementaranalyse: C₁₃H₁₁CoN₁O₂ (320.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 63.77 H 3.46 N 4.37

gefunden: C 62.93 H 4.35 N 4.02.

7.4.2.123 Darstellung von [Co^{II}(Sadp)] (61)



In 10 ml Methanol wurden 1.91 g (*R*)-2-Amino-1,1-diphenylpropanol (8.43 mmol, 1.00 eq), 0.90 ml Salicylaldehyd (8.43 mmol, 1.00 eq) und 2.13 g Co(OAc)₂ x 4 H₂O (8.43 mmol, 1.00 eq) suspendiert und für 4 h Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das

7. EXPERIMENTELLER TEIL

Lösungsmittel im Vakuum entfernt und wieder in wenig THF aufgenommen. Bei +4°C fiel ein oranger Feststoff aus, der abfiltriert und Hexan sowie Wasser gewaschen wurde.

Ausbeute: 1.15 g (35 %), oranger Feststoff.

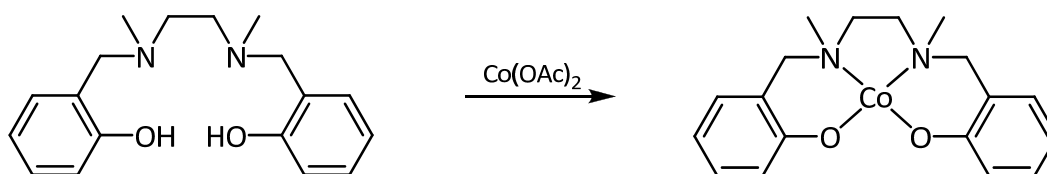
MALDI-TOF (ohne Matrix): m/z (%) = 388 [M^+].

Elementaranalyse: $C_{44}H_{19}Co_2N_2O_4$ (812.2 g/mol) in Gew %

berechnet: C 65.03 H 5.21 N 3.45

gefunden: C 64.21 H 5.27 N 2.73.

7.4.2.124 Darstellung von $[Co^{II}(N\text{-Me-Salan})]$ (63)



Darstellung nach AAV 3: $H_2(N\text{-Me-Salan})$ (1.40 g, 4.60 mmol, 1.00 eq), $Co(OAc)_2 \times 4 H_2O$ (1.15 g, 4.60 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 0.85 g (52 %), rosafarbener Feststoff.

HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[C_{18}H_{23}CoN_2O_2]^+ = 358.1086$, gefunden $[M^+] = 358.1086$.

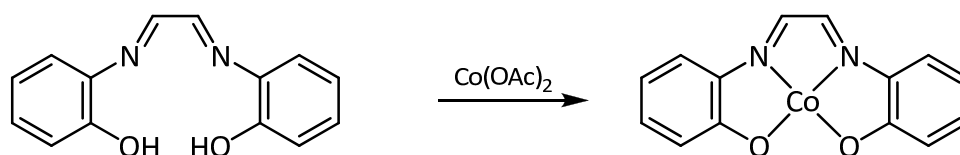
IR-Spektroskopie (KBr): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$: 3421, 2999, 2855, 1650, 1594, 1479, 1454, 1359, 1344, 1297, 1260, 1184, 1148, 1104, 1071, 1037, 1012, 992, 968, 930, 881, 826, 760, 723, 586, 531, 405.

Elementaranalyse: $C_{18}H_{22}CoN_2O_2 \times H_2O$ (375.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 57.60 H 6.45 N 7.46

gefunden: C 57.13 H 7.20 N 7.12.

7.4.2.125 Darstellung von [Co^{II}(Gha)] (64)^[227]



Darstellung nach AAV 3: H₂Glyoxalanil (2.00 g, 8.33 mmol, 1.00 eq), Co(OAc)₂ x 4 H₂O (2.07 g, 8.33 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.88 g (76 %, Lit.: 89 %), schwarz-violetter Feststoff.

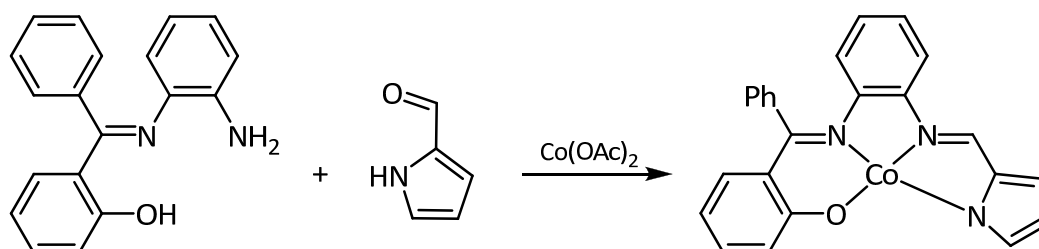
ESI-MS (MeOH): m/z (%) = 297 (23.3) [M⁺].

Elementaranalyse: C₁₄H₁₀CoN₂O₂ x 2 H₂O (333.0 g/mol) in Gew %

berechnet: C 50.46 H 4.23 N 8.41

gefunden: C 48.70 H 4.00 N 7.24.

7.4.2.126 Darstellung von [Co^{II}(Bapcb)] (65)^[228]



In 40 ml Ethanol wurden 1.00 g N-(2-Hydroxybenzophenyl)-2-aminobenzol (3.47 mmol, 1.00 eq), 0.33 g Pyrrol-2-carboxaldehyd (3.47 mmol, 1.00 eq) und 0.86 g Co(OAc)₂ x 4 H₂O (3.45 mmol, 1.00 eq) suspendiert und für 3 h Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es fiel ein

7. EXPERIMENTELLER TEIL

brauner Feststoff aus, der abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen sowie im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.86 g (59 %, Lit.: k.A.), brauner Feststoff.

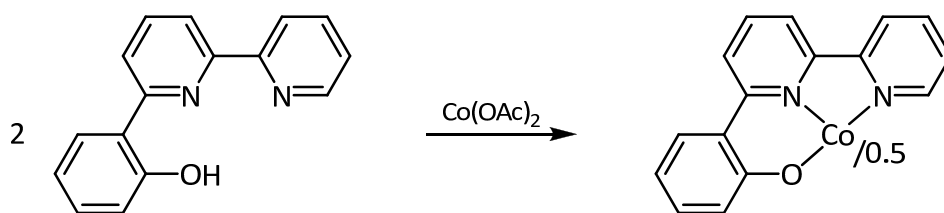
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{CoN}_3\text{O}_1]^+ = 422.0698$, gefunden $[\text{M}^+] = 422.0707$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{CoN}_3\text{O}_1$ (422.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 68.25 H 4.06 N 9.95

gefunden: C 67.54 H 4.70 N 7.81.

7.4.2.127 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Pb})_2]$



Darstellung nach AAV 2: H_2Bp (1.10 g, 8.33 mmol, 2.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (2.07 g, 8.33 mmol, 1.00 eq).

Ausbeute: 1.88 g (76 %), rote Mikrokristalle.

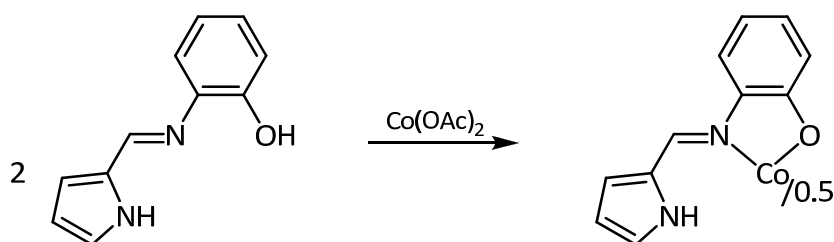
HRMS-ESI (MeOH): m/z (%) = berechnet für $[\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{CoN}_4\text{O}_2]^+ = 553.1069$, gefunden $[\text{M}^+] = 553.1067$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{CoN}_4\text{O}_2$ (422.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 69.44 H 4.01 N 10.12

gefunden: C 67.54 H 4.70 N 7.81.

7.4.2.128 Darstellung von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Pmap})_2]$ (67)^[213]



Darstellung nach AAV 2: H_2Pmap (0.90 g, 4.84 mmol, 2.00 eq), $\text{Co}(\text{OAc})_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ (0.60 g, 2.42 mmol, 1.00 eq).

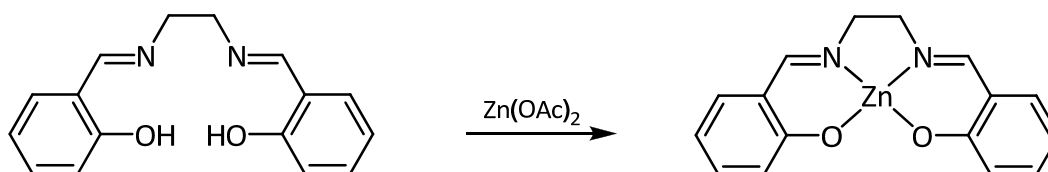
Ausbeute: 0.73 g (70 %, Lit.: k. A.), orangegelber Feststoff.

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{CoN}_4\text{O}_2$ (430.1 g/mol) in Gew %

berechnet: C 69.44 H 4.01 N 10.12

gefunden: C 67.54 H 4.70 N 7.81.

7.4.2.129 Darstellung von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ ^[229]

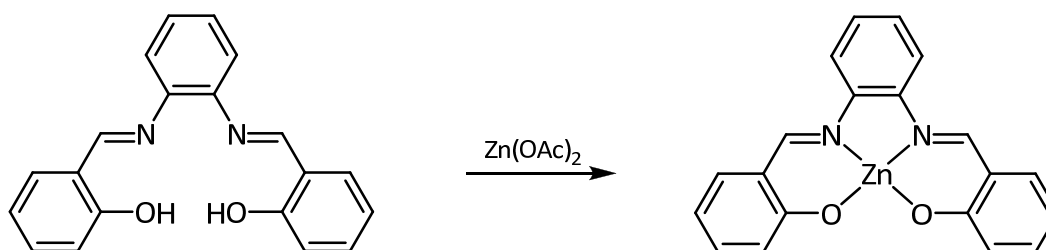


In 15 ml Methanol wurden 0.90 g H_2Salen (3.36 mmol, 1.00 eq) gelöst. Die Lösung wurde auf 40°C erwärmt und mit 0.74 g Zinkacetat-Dihydrat (3.36 mmol, 1.00 eq) versetzt. Die Suspension wurde 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde abgetrennt, mit Methanol gewaschen und zwei Mal aus Ethanol umkristallisiert. Nach erfolgter zweimaliger Extraktion mit Chloroform wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.80 g (72 %, Lit.: 80 %), gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 8.43 (s, 2 H, CH=N), 7.10-7.15 (m, 4 H, H_{Ar}), 6.60-6.62 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.39-6.44 (m, 2 H, H_{Ar}), 3.72 (s, 4 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

7.4.2.130 Darstellung von $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Salophen})]$ ^[230]

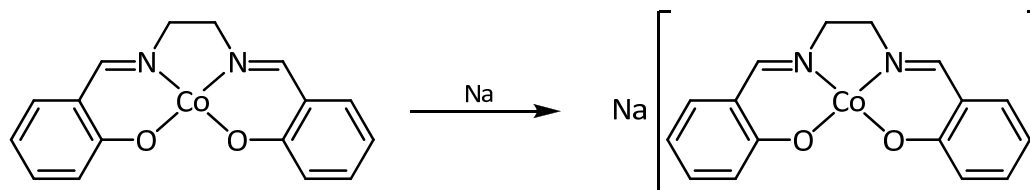


In 15 ml Methanol wurden 0.93 g $\text{H}_2\text{Salophen}$ (2.94 mmol, 1.00 eq) gelöst. Die Lösung wurde auf 40°C erwärmt und mit 0.65 g Zinkacetat-Dihydrat (2.94 mmol, 1.00 eq) versetzt. Die Suspension wurde 3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde abgetrennt, mit Methanol gewaschen und zwei Mal aus Ethanol umkristallisiert. Nach erfolgter zweimaliger Extraktion mit Chloroform wurde die Substanz im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.79 g (71 %, Lit.: 63 %), oranger Feststoff.

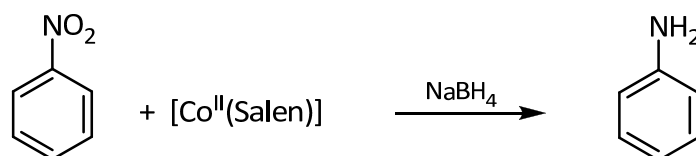
$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, d_6 -DMSO): δ (ppm) = 9.01 (s, 2 H, CH=N), 7.88-7.92 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.37-7.43 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.22-7.27 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.69-6.72 (m, 2 H, H_{Ar}), 6.49-6.57 (m, 2 H, H_{Ar}).

7.4.2.131 Darstellung von $\text{Na}[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Salen})]$ ^[231]



Zu 95 mg Natriumpulver (4.13 mmol, 1.17 eq.) in 20 mL THF wurde unter Schutzgasatmosphäre 1.15 g $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ (3.54 mmol, 1.00 eq.) gegeben. Die rote Lösung wurde 24 h gerührt und verfärbte sich dabei grün. Die Lösung wurde bis zur Trockene eingengt. Es wurde 1.51 g $\text{Na}[\text{Co}^{\text{I}}(\text{Salen})]$ erhalten, das mit 32.15 g THF versetzt wurde. So erhielt man eine 4.73 %ige Stammlösung des dargestellten Komplexes, die direkt mit den entsprechenden Substraten umgesetzt wurde.

7.4.2.132 Reduktion von Nitrobenzol mittels $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ und NaBH_4 ^[232]



Zu 0.50 g Nitrobenzol (4.06 mmol, 1.00 eq) und 0.07 g $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ (5 Mol %) in 10 ml trockenem Methanol wurde unter Schutzgas je nach Ansatz 1.50 eq., 2.00 eq., 3.00 eq., 4.00 eq, oder 5.00 eq. NaBH_4 zugegeben. Bei zu starker Wärmeentwicklung wurde ein Eisbad verwendet. Die rote Lösung wurde je nach Ansatz zwischen 3 und 18 Stunden rühren gelassen. Nach Ende der Reaktionszeit wurde die Reaktion mit etwa 1 ml Wasser gequentscht. Die Analyse erfolgte per GC.

7.5 Literaturverzeichnis für Kapitel 5 und 6

- [1] I. L. Smith, M. Bayliss, *J. Org. Chem.* **1941**, 6, 437-442.
- [2] J. C. Duff, E. J. Bills, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1987.
- [3] W. E. Truce, *Org. React.* **1957**, 9, 37-72.
- [4] N. N. Crounse, *Org. React.* **1949**, 5, 290-301.
- [5] H. Wynberg, E. W. Meijer, *Org. React.* **1982**, 28, 1-36.
- [6] V. Franzen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1956**, 600, 109-114.
- [7] A. Vilsmeier, A. Haack, *Chem. Ber.* **1927**, 60, 119-122.
- [8] H. G. O. Becker, R. Beckert, G. Domschke, E. Fanghänel, W. D. Habicher, P. Metz, D. Pavel, K. Schwedlick, *Organikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2001**.
- [9] N. U. Hofsløkken, L. Skattebøl, *Acta Chem. Scand.* **1999**, 53, 258-262.
- [10] T. Matsuda, T. Murata, DE 2923805 A1, **1979**.
- [11] M. Harrer, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg **2008**.
- [12] C. W. Johannes, M. S. Visser, G. S. Weatherhead, A. H. Hoyveda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8340-8347.
- [13] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, 21. Auflage, Hirzel Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [14] A. Naganawa, T. Saito, Y. Nagao, M. Toda, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, 14, 5562-5577.
- [15] R. V. Bonnert, S. Thom, A. Patel, T. J. Luker, WO 2006005909, **2006**.
- [16] J. L. Leazer, R. Cvetovich, F.-R. Tsay, U. Dolling, T. Vickery, D. Bachert, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3695-3698.
- [17] I. Sylvestre, J. Wolowska, C. A. Kilner, M. E. J. L., M. A. Halcrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 3241-3249.
- [18] A. Earnshaw, P. C. Hewlett, E. A. King, L. F. Larkworthy, *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.* **1968**, 241-246.
- [19] D. J. Darensbourg, E. B. Frantz, J. R. Andreatta, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 523-528.
- [20] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, J. L. Rodgers, C. C. Fang, D. R. Billodeaux, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6024-6034.
- [21] A. W. Kleij, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 193-205.
- [22] C. Srivnavit, D. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5777-5783.
- [23] I. Correia, J. C. Pessoa, M. T. Duarte, M. F. M. da Piedade, T. Jackush, T. Kiss, M. M. C. A. Castro, C. F. G. C. Geraldes, F. Avecilla, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 732-744.
- [24] S. Di Bella, I. Fragala, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3738-3743.
- [25] P. E. Aranha, M. P. d. Santos, S. Romera, E. R. Dockal, *Polyhedron* **2007**, 26, 1373-1382.
- [26] D. M. Boghaei, S. Mohebi, *Tetrahedron* **2002**, 58, 5357-5366.
- [27] N. F. Choudhary, N. G. Connelly, P. B. Hitchcock, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 4437-4446.
- [28] F. Mei, Persönliche Mitteilung.

- [29] J. Matijević-Sosa, M. Vinković, D. Vikić-Topić, *Croatica Chemica Acta* **2006**, 79, 489-495.
- [30] P. E. Hansen, F. Duus, P. Schmitt, *Org. Magn. Resonance* **1982**, 18, 58-61.
- [31] F. Gärtner, Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg **2008**.
- [32] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1995**.
- [33] N. Bresciani Pahor, M. Calligaris, P. Delise, G. Dodic, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2478-2483.
- [34] A. J. Gallant, B. O. Patrick, M. J. MacLachlan, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 8739-8744.
- [35] A. Kulkarnia, S. A. Patila, P. S. Badamib, *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 44, 2904-2912.
- [36] O. Lavastre, I. Illitchev, G. Jegou, P. H. Dixneuf, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5278-5279.
- [37] D. Chen, E. A. Martell, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1026-1030.
- [38] E. G. Samsel, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 4790-4804.
- [39] H. Ishida, M. Ikeguchi, JP 2007238478 A, **2007**.
- [40] R. Atkins, G. Brewer, E. Kokot, G. M. Mockler, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 127-134.
- [41] K. Lippe, D. Gerlach, E. Kroke, J. Wagler, *Organometallics* **2009**, 28, 621-629.
- [42] X.-D. Du, X.-D. Yu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 126, 109-133.
- [43] J.-L. Mura, US 10755 A1, **2008**.
- [44] M. Retbøll, E. R. Møller, R. G. Hazell, K. A. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* **1995**, 49, 278-290.
- [45] A. Filarowski, A. Koll, M. Rospenk, I. Krol-Starzomska, P. E. Hansen, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 4464-4473.
- [46] J. J. Eisch, A. M. Jacobs, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2145-2146.
- [47] T. A. Puckette, J. A. Colapret, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5866-5872.
- [48] K. A. Pover, F. Scheinmann, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. 1* **1980**, 2338-2345.
- [49] Y. Hashimoto, N. Kobayashi, A. Kai, K. Saigo, *Synlett* **1995**, 961-962.
- [50] E. Solari, C. Maltese, M. Latronico, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2395-2400.
- [51] L. Streckowski, M. T. Cegla, D. B. Harden, S.-B. Kong, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2464-2466.
- [52] X.-Y. Wei, S.-Y. Qin, *J. Chem. Res.* **2008**, 461-464.
- [53] K. S. Leslie, R. S. Drago, A. B. Griffis, D. E. Hamilton, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1951-1957.
- [54] R. H. Niswander, L. T. Taylor, *J. Magn. Reson.* **1977**, 26, 491-503.
- [55] A. Piu, C. Dobrota, J.-P. Mahy, *J. Coord. Chem.* **2007**, 60, 581-595.
- [56] M. Hariharan, F. L. Urbach, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2667-2671.
- [57] C. Floriani, F. Calderazzo, *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys Theor.* **1969**, 946-953.
- [58] B. J. Kennedy, G. D. Fallon, B. M. K. C. Gatehouse, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 580-588.
- [59] S. Chattopadhyay, M. G. B. Drew, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 1693-1701.
- [60] J. Welby, L. N. Rusere, J. M. Tanski, L. A. Tyler, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 1405-1411.
- [61] S. Brooker, G. S. Dunbar, T. Weyhermuller, *Supermol. Chem.* **2001**, 13, 601-612.
- [62] U. Dinjus, H. Stahl, E. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 464, 37-44.

- [63] S. Park, V. K. Mathur, R. P. Planalp, *Polyhedron* **1997**, *17*, 325-330.
- [64] M. Hariharan, F. L. Urbach, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 556-559.
- [65] X. Wu, H. K. Hubbard, B. K. Tate, A. E. V. Gorden, *Polyhedron* **2009**, *28*, 360-362.
- [66] R.-M. Wang, E.-X. Hao, G.-R. Shen, Y.-F. He, Z.-Q. Lei, *J. Appl. Pol. Sci.* **2009**, *111*, 1999-2005.
- [67] M. Johansson, B. W. Purse, O. Terasaki, J.-E. Bäckvall, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1807-1815.
- [68] A. Jacob, Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [69] J. Balsells, P. J. Carroll, P. J. Walsh, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5568-5574.
- [70] K. Matsumoto, N. Sekine, K. Arimura, M. Ohba, H. Sakiyama, H. Okawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1343-1351.
- [71] P. Charpin, M. Nierlich, D. Vigner, M. Lance, P. Thuery, J. Zarembowitch, F. D'Yvoire, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res* **1988**, *18*, 429-437.
- [72] W. P. Schäfer, R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **1969**, *B25*, 1675-1682.
- [73] R. Shepherd, J. L. Fedrick, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1965**, *4*, 145-423.
- [74] S. Routier, V. Joanny, A. Zaparucha, H. Vezin, J.-P. Catteau, J.-L. Bernier, C. Bailly, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 863-868.
- [75] F. Lam, K. Shing Chan, B.-J. Liu, *Tet. Lett.* **1995**, *36*, 6261-6262.
- [76] F. Fahrenkrug, Christian Albrechts-Universität, Kiel **2003**.
- [77] A. Orejón, A. Castellanos, P. Salagre, S. Castellón, C. Claver, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 764-768.
- [78] S.-G. Pun, W.-H. Chung, K.-M. Lam, P. Guo, P. H. Chan, K. Y. Wong, C. M. Che, T. Y. Chen, S. M. Peng, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 575-583.
- [79] Y. Y. Lin, S.-C. Chan, M. C. W. Chan, Y.-J. Hou, N. Zhu, C.-M. Che, Y. Liu, Y. Wang, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1263-1272.
- [80] M. Calligaris, D. Minichelli, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Am. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 2411-2415.
- [81] S. M. Couchman, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2633-2640.
- [82] C. Brinkmann, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2007**.
- [83] N. A. Bailey, B. M. Higson, E. D. McKenzie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 503-508.
- [84] W.-H. Chung, P. Guo, K.-Y. Wong, C. P. Lau, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *486*, 32-39.
- [85] R. K. Parashar, R. C. Sharma, A. Kumar, G. Mohan, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *151*, 201-208.
- [86] F. Bachechi, P. Mura, L. Zambonelli, H. Motschi, P. S. Pregosin, *Eur. Cryst. Meeting* **1980**, *6*, 177.
- [87] X.-L. Zhang, C.-X. Ren, X.-M. Chena, W. S. Ng, *Acta Cryst. E* **2003**, *E59*, m1176-m1177.
- [88] A. Elmali, Y. Elerman, I. Svoboda, H. Fuess, K. Griesar, W. Haase, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1994**, *49*, 365-367.
- [89] A. Elmali, O. Ataki, I. Svoboda, H. Fuess, *Z. Kristallogr.* **1992**, *202*, 323-324.
- [90] J. J. Fernandez, A. Fernandez, D. Vazquez-Garcia, M. Lopez-Torres, A. Suarez, N. Gomez-Blanco, J. M. Vila, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5408-5418.
- [91] L.-L. Yang, Z.-H. Dang, L. Xu, *Chin. J. Struct. Chem.* **2009**, *28*, 493-497.
- [92] S. L. Holt, R. Delasi, B. Post, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1498-1500.
- [93] H. J. Duchstein, M. Baumgarten, *Arch. Pharm.* **1988**, *321*, 781-785.

- [94] S. Fremy, A. Schwarz, K. Lämmle, M. Prosenc, R. Wiesendanger, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 405608.
- [95] Z. E. Serna, M. K. Urtiaga, M. G. Barandika, R. Corts, S. Martin, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4550-4555.
- [96] W. B. Yuan, H.-Y. Wang, J.-F. Du, S.-W. Chen, Q. Zang, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, 3504-3505.
- [97] T. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1958**, *31*, 904-907.
- [98] F. Maggio, T. Pizzino, V. Romano, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1974**, *10*, 1005-1008.
- [99] H. Adams, R. M. Bucknull, D. E. Fenton, M. Garcia, J. Oakes, *Polyhedron* **1998**, *17*, 4169-4177.
- [100] F. Hintermaier, F. Kühlwein, C. Robl, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 829-836.
- [101] E. Evangelio, J. Saiz-Poseu, D. MasPOCH, K. WurSt, F. Busque, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *14*, 2278-2285.
- [102] S. Dutta, P. Basu, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4031-4037.
- [103] S. Brückner, M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *Acta Cryst. B* **1969**, *25*, 1671-1674.
- [104] A. Ciccarese, D. A. Clemente, A. Marzotto, G. Valle, *J. Cryst. Spectrosc.* **1993**, *23*, 223-229.
- [105] K. Lemr, M. Holcapek, P. Jandera, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2000**, *14*, 1878-1879.
- [106] N. Kabay, E. Erdem, R. Kilincarslan, E. Y. Sari, *Transit. Metal Chem.* **2007**, *32*, 1068-1072.
- [107] D. F. Back, G. N. M. de Oliveira, R. A. Burrow, E. E. Castellano, U. Abram, E. S. Lang, *Inorg. Chem.* **2007**, 2356-2358.
- [108] J. C. Jeffery, E. Schatz, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, *12*, 1921-1927.
- [109] S. Patai, *The Chemistry of the Quinonoid Compounds, Parts I & II*, Wiley, London, **1974**.
- [110] R. H. Thomson, *Naturally Occurring Quinones IV: Recent Advances*, 4. Ed., Blackie, London, **1997**.
- [111] R. H. Thomson, *Naturally Occurring Quinones*, 2. Ed, Academic, London, **1971**.
- [112] F. Tenbieg, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2002**.
- [113] B. Hazra, R. Sarkar, S. Bhattacharyya, P. K. Ghosh, G. Chel, B. Dinda, *Phytother. Res.* **2002**, *16*, 133-137.
- [114] C. Burmeister, Dissertation, Universität Hamburg **2006**.
- [115] T.-S. Lin, S.-P. Xu, L.-Y. Zhu, L. A. Cosby, A. C. Sartorelli, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 1467-1471.
- [116] A. Koller, A. Rudi, M. G. Gravalos, Y. Kashman, *Molecules* **2001**, *6*, 300-322.
- [117] L. V. Ektova, E. P. Fokin, *Zh. Org. Chim.* **1983**, *20*, 805-810.
- [118] V. K. Tandon, R. B. Chhor, R. V. Singh, S. Rai, D. B. Yadav, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 1079-1083.
- [119] C.-K. Ryu, J.-Y. Shim, M. J. Chae, I. H. Choi, J.-Y. Han, O.-J. Jung, J. Y. Lee, S. H. Jeong, *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, *40*, 438-444.
- [120] V. K. Tandon, D. B. Yadav, R. V. Singh, M. Vaish, A. K. Chaturvedi, P. K. Shukla, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 3463-3466.
- [121] A. G. Griesbeck, *Science of Synthesis* **2006**, *28*, 1-12.

- [122] S. G. Polonik, *Khim.-Farm. Z.* **2003**, 37, 3-4.
- [123] G. A. J. A. C. S. Hamilton, 86. 3391., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3391-3392.
- [124] M. R. Wasielewski, *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, New York, **1988**.
- [125] W. S. Durfee, P. G.C., *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 493-494.
- [126] J. M. Mallwitz, N. L. Alkire, W. S. Durfee, *J. Coord. Chem.* **2002**, 55, 641-650.
- [127] R. C. Verboom, B. J. Plietker, J.-E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 508-517.
- [128] B. W. Purse, L.-H. Tran, J. Piera, B. Åkermark, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7500-7503.
- [129] E. V. Johnston, E. A. Karlsson, L.-H. Tran, B. Åkermark, J.-E. Bäckvall, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 3973-3976.
- [130] H. J. Duchstein, *Arch. Pharm.* **1987**, 320, 460-464.
- [131] G. Wurm, B. Goeßler, *Arch. Pharm.* **1989**, 322, 489-491.
- [132] F. L. Tietze, R. R. Singidi, K. M. Gericke, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 9939-9947.
- [133] P. Maumy, M. Teleay, *Tet. Lett.* **1983**, 24, 5611-5614.
- [134] A. V. Pinto, V. F. Ferreira, M. do Carmo, F. R. Pinto, *Synth. Commun.* **1985**, 15, 177-1180.
- [135] R. Barret, M. Daudon, *Tet. Lett.* **1990**, 31, 4871-4872.
- [136] L. Horner, S. Göwecke, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1291-1294.
- [137] H. Schneider, EP 1180093, **1999**.
- [138] H. Brockmann, H. Laatsch, *Tet. Lett.* **1978**, 453-456.
- [139] L. M. Tolbert, J. E. Haubrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10593-10600.
- [140] M. S. Pearson, B. J. Jensky, F. X. Greer, J. P. Hagstrom, N. M. Wells, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4617-4622.
- [141] H. Auterhoff, S. Gedeon, *Arch. Pharm.* **1971**, 304, 241-247.
- [142] F. Farina, M. T. Molina, M. C. Paredes, *Tet. Lett.* **1985**, 26, 111-114.
- [143] L. Chaker, F. Paulet, F. H., *Monatsh. Chem.* **1997**, 128, 681-685.
- [144] D. T. C. Tan, H. Osman, A. H. Kamaruddin, S. R. Jebas, H. K. Fun, *Acta Cryst. E* **2009**, E65, o871-o872.
- [145] L. V. Ektova, A. D. Bukhtoyarova, O. E. Petrenko, *Russ. Chem. Bull.* **1997**, 46, 344-349.
- [146] A. D. Bukhtoyarova, L. V. Ektova, S. N. Alekseev, I. V. Beregovaya, *Russ. J. Org. Chem.* **2003**, 39, 1309-1315.
- [147] A. D. Bukhtoyarova, L. V. Ektova, M. M. Sharikov, V. N. Berezhnaya, *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, 38, 851-854.
- [148] N. P. Bezverkhii, S. I. Protshchuk, N. D. Borodavko, *Zh. Org. Chim.* **1987**, 28, 1215-1221.
- [149] R. Budziarek, *Chem. Ind.* **1979**, 5, 168.
- [150] K. Kobayashi, M. Iguchi, T. Imakubo, K. Iwata, H. Hamaguchi, *J. Chem. Soc., Perk. Trans. 2* **1998**, 1993-1998.
- [151] M. V. Gorelik, S. P. Titova, T. K. Gladysheva, *Russ. Chem. Bull.* **1998**, 47, 1141-1146.
- [152] Y. Yamamoto, A. Miura, A. Kawamata, M. Miura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 3489-3495.
- [153] S. Storz, R. Marti, R. Meier, B. Nury, M. Roeder, K. Zhang, *Org. Process Res. Dev.* **2004**, 8, 663-665.
- [154] C. Deraeve, C. Boldron, A. Maraval, H. Mazarguil, H. Gornitzka, L. Vendier, M. Pitié, B. Meunier, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 682-696.

- [155] I. N. Polyakova, Z. A. Starikova, V. K. Trunov, B. V. Parusnikov, I. A. Krasavin, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1980**, 25, 286-288.
- [156] I. N. Polyakova, I. A. Tesya, Z. A. Starikova, B. V. Parusnikov, I. A. Krasavin, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1982**, 27, 301-303.
- [157] H.-W. Heuer, R. Wehrmann, A. Elschner, EP 964459, **1999**.
- [158] I. N. Polyakova, Z. A. Starikova, B. V. Parusnikov, I. A. Krasavin, *Kristallografiya* **1988**, 33, 130-135.
- [159] D. Agustin, G. Rima, J. Barrau, *Main Group Chem.* **1997**, 20, 791-793.
- [160] C. Deraeve, M. Pitie, C. Boldron, B. Meunier, WO 2007015017, **2007**.
- [161] K. Migita, M. Chikira, M. Iwaizumi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2281-2286.
- [162] K. Migita, C. T. Migita, M. Iwaizumi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1195-1201.
- [163] M. Chikira, M. Kawakita, T. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47, 1283-1284.
- [164] C. Busetto, F. Morazzoni, F. Cariati, P. C. Fantucci, D. Galizzioli, F. Morazzoni, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1973**, 9, 313-318.
- [165] R. S. Nicholson, *Annal. Chem.* **1965**, 37, 1351-1355.
- [166] H. Wang, H. Tomizawa, E. Miki, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 321, 215-220.
- [167] G.-B. Jiang, S.-H. Zhanga, M.-H. Zeng, *Acta Cryst. E* **2007**, 63, m2383-.
- [168] M. A. Hitchmann, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1985-1993.
- [169] C. Floriani, M. Puppis, F. Calderazzo, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 209-223.
- [170] R. D. Jones, D. A. Summerville, F. Basolo, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 139-179.
- [171] E. C. Niederhoffer, J. H. Timmons, A. E. Martell, *Chem. Rev.* **1984**, 84, 137-203.
- [172] M. Cesari, C. Neri, G. Perego, E. Perrotti, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 276-277.
- [173] M. Calligaris, D. Minichelli, G. Nardin, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. A, Inorg. Phys Theor.* **1971**, 2720-2724.
- [174] M. D. Johnson, G. J. Lewis, *J. Chem. Soc. A, Inorg. Phys Theor.* **1970**, 2153-2157.
- [175] K. S. Murray, R. J. Cozens, G. B. Deacon, P. W. Felder, B. O. West, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1968**, 4, 705-708.
- [176] J. M. O'Connor, K. D. Bunker, A. L. Rheingold, L. Zakharov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4180-4181.
- [177] F. Jiang, X. Huang, R. Cao, M. Hong, H. Liu, *Acta Cryst. C* **1995**, C51, 1275-1278.
- [178] J. H. Burness, J. G. Dillard, L. T. Taylor, *Syn. React. Inorg. Met.* **1976**, 6, 165-177.
- [179] G. D. Fallon, B. M. K. C. Gatehouse, *Acta Cryst. B* **1976**, 32, 97-101.
- [180] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, Oxford [u.a.], **1997**.
- [181] H. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515.
- [182] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115-119.
- [183] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, Germany, **1997**.
- [184] K. Brandenburg, *Crystal Impact GbR*, Bonn, Germany, **2006**.
- [185] S. I. Software, *Stoe & Cie GmbH*, Darmstadt, Germany, **1996**.
- [186] A. Jacob, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2005**.
- [187] W. Gottwald, *GC für Anwender*, Wiley VCH, Weinheim, Germany, **1994**.
- [188] B. König, *ChiuZ* **1998**, 21, 136-142.

- [189] M. Yuan, F. Zhao, W. Zhang, Z.-M. Wang, S. Gao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11235-11242.
- [190] S. S. Kim, G. Borisova, *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 3961-3967.
- [191] L. N. Ferguson, I. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 3707-3709.
- [192] A. Earnshaw, P. C. Hewlett, L. F. Larkworthy, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4718-4723.
- [193] M. S. Refat, I. M. El-Deen, H. K. Ibrahim, S. El-Ghool, *Spectrochim. Acta A* **2006**, *65A*, 1208-1220.
- [194] A. A. Khandar, K. Nejati, Z. Rezvani, *Molecules* **2005**, *5*, 302-311.
- [195] T.-W. Wong, T.-C. Lau, W.-T. Wong, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6181-6186.
- [196] K.-W. Lei, H.-M. Feng, T.-H. Zhou, *Acta Crystallogr. E* **2008**, *E64*, o161.
- [197] J. Wöltinger, J.-E. Bäckvall, Á. Zsigmond, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1460-1467.
- [198] J. C. Buyn, C.-H. Han, Y.-C. Park, N.-H. Lee, J.-S. Paik, *J. Korean Chem. Soc.* **2002**, *46*, 194-204.
- [199] G. L. Estiú, A. H. Jubert, J. Costamagna, J. Vargas, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 263-266.
- [200] N. Nomura, R. Ishii, Y. Yamamoto, T. Kondo, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4433-4451.
- [201] M. R. Maurya, A. K. Chandrakar, S. Chand, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *207*, 225-235.
- [202] D. Wöhrle, H. Bohlen, *Makromol. Chem.* **1983**, *184*, 763-788.
- [203] J. Welby, L.-N. Rusere, J. M. Tanski, L. A. Tyler, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1405-1411.
- [204] T. Fukuda, E.-I. Sudo, K. Shimokawa, M. Iwao, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 328-338.
- [205] S. Ogawa, S. Shiraishi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1980**, 2527-2530.
- [206] S. Das, *Polyhedron* **2008**, *17*, 517-522.
- [207] F. Capitán, A. Naválon, J. L. Vilchez, L. F. Capitán-Valley, *Mikrochim. Acta* **1991**, *103*, 303-310.
- [208] M. Nath, N. Chaudhary, *Syn. React. Inorg. Met.* **1998**, *28*, 121-133.
- [209] O. Pouralimardan, A. C. Chamayou, C. Janiak, H. Hosseini-Monfared, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 1599-1608.
- [210] H.-Y. Zhang, K.-Q. Ye, J.-Y. Zhang, Y. Liu, Y. Wang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1745-1753.
- [211] Y. Nakayama, T. Iwata, Y. Matsushima, Y. Hori, EP 1 623 973 A1, **2006**.
- [212] S. Steinhäuser, U. Heinz, J. Sander, K. Hegetschweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1829-1838.
- [213] J. A. Castro, J. Romero, J. A. Garcia-Vazquez, A. Macias, A. Sousa, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1391-1397.
- [214] S. Laurent, L. Vander Elst, A. Vroman, R. N. Muller, *Helv. Chim. Acta* **2007**, *90*, 562-573.
- [215] M. Itagaki, K. Hagiya, M. Kamitamari, K. Masumoto, K. Suenobu, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7835-7843.
- [216] A. Blagus, B. Kaitner, *J. Chem. Crystallogr.* **2007**, *374*, 473-477.
- [217] S. Díez-González, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7558-7564.
- [218] J. E. Hallgren, FR 2367732, **1979**.
- [219] A. Piu, J.-P. Mahy, *Polyhedron* **2007**, *26*, 3143-3152.
- [220] A. Nishinaga, T. Kondo, T. Matsuura, *Chem. Lett.* **1985**, 905-908.
- [221] Z. Li, J. Li, X. Lu, S. Qin, *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong* **2000**, *12*, 77-80.
- [222] T. Joseph, S. B. Halligudi, C. Satyanarayan, D. P. Sawant, S. Gopinathan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *168*, 87-97.

- [223] E. Szlyk, A. Surdykowski, M. Barwiolek, *Transit. Metal Chem.* **2000**, 25, 670-673.
- [224] C. Busetto, F. Cariati, A. Fusi, M. Gullotti, F. Morazzoni, A. Pasini, R. Ugo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 754-765.
- [225] K. Daga, S. Sharma, R. K. Metha, *Indian J. Sec. A: Inorg. Phys. Theor. Anal.* **1986**, 25A, 782-784.
- [226] D. K. Rastogi, S. K. Sahni, V. B. Rana, S. K. Dua, *Indian J. Sec. A: Inorg. Phys. Theor. Anal.* **1978**, 16A, 86-88.
- [227] E. Bayer, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2325-2338.
- [228] E.-P. Luo, Y.-Q. Chai, R. Yuan, *Anal. Lett.* **2007**, 40, 369-386.
- [229] M. D. M. C. Ribeiro da Silva, R. M. Goncalves, A. L. R. Silva, P. C. F. C. Oliveira, B. Schröder, M. A. V. Ribeiro da Silva, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 224, 207-212.
- [230] M. M. Abd-Elzaher, *Syn. React. Inorg. Met.* **2000**, 30, 1805-1816.
- [231] G. Costa, G. Mestroni, G. Pellizer, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 333-340.
- [232] M. A. Brimble, D. D. Rowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 978-979.

8 KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

8.1 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})_2] \cdot [\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bpphen})(\text{py})] \cdot \text{py}$ (Michael Elfferding)

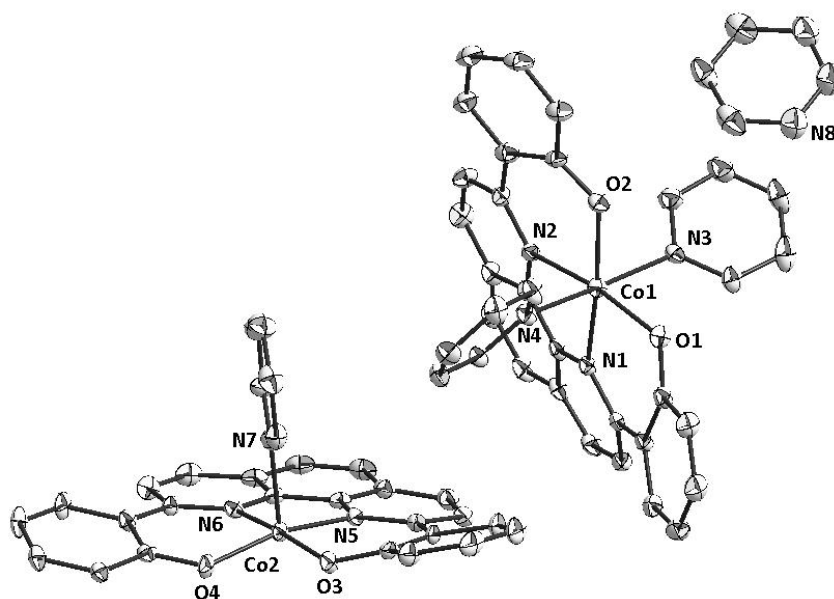


Abbildung 8.1: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Crystal data

Identification code	aj-co	
Habitus, colour	prism, dark red	
Crystal size	0.33 x 0.15 x 0.09 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	$Z = 2$
Unit cell dimensions	$a = 12.2978(12) \text{ \AA}$	$\alpha = 84.246(15)^\circ$
	$b = 12.6318(17) \text{ \AA}$	$\beta = 76.669(12)^\circ$
	$c = 17.324(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 87.824(14)^\circ$
Volume	2605.2(5) Å ³	
Cell determination	8000 peaks with Theta 2.2 to 25.9°.	
Empirical formula	C ₆₈ H ₄₈ Co ₂ N ₈ O ₄	
Formula weight	1159.00	
Density (calculated)	1.477 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.700 mm ⁻¹	
F(000)	1196	

Data collection:

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71069 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.11 to 25.00°.
Index ranges	-13<= <i>h</i> <=14, -15<= <i>k</i> <=15, -20<= <i>l</i> <=20
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement:

Reflections collected	23663
Independent reflections	8629 [R(int) = 0.0796]
Completeness to theta = 25.00°	93.9 %
Observed reflections	4473 [<i>I</i> >2sigma(<i>I</i>)]
Reflections used for refinement	8629
Absorption correction	Multiscan (Platon)
Max. and min. transmission	0.9857 and 0.79
Largest diff. peak and hole	1.164 and -1.203 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	constr
Programs used	SIR97 (Giacovazzo et al, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	8629 / 0 / 739
Goodness-of-fit on F ²	0.852
R index (all data)	wR2 = 0.1676
R index conventional [<i>I</i> >2sigma(<i>I</i>)]	R1 = 0.0659

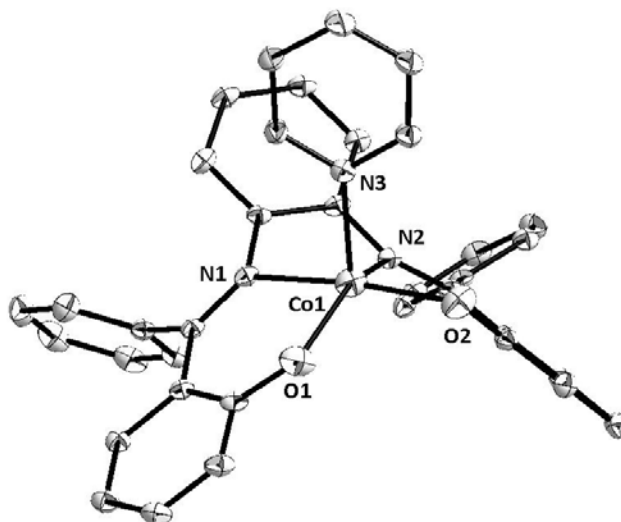
8.2 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Co}^{\text{II}}(\alpha\text{-Ph-Salophen})(\text{py})]$ (Michael Elfferding)

Abbildung 8.2: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Crystal data

Identification code	aj_k017		
Habitus, colour	prism, colourless		
Crystal size	0.18 x 0.12 x 0.09 mm ³		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P 2 ₁ /n	Z = 4	
Unit cell dimensions	a = 8.9393(8) Å	α= 90°.	
	b = 17.0599(15) Å	β= 98.591(8)°.	
	c = 19.564(2) Å	γ= 90°.	
Volume	2950.2(5) Å ³		
Cell determination	7125 peaks with Theta 1.6 to 26.2°.		
Empirical formula	C37 H27 Co N3 O2		
Formula weight	604.55		
Density (calculated)	1.361 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.620 mm ⁻¹		
F(000)	1252		

Data collection:

Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	1.59 to 25.00°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -20 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 23
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Data reduction software

STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement:

Reflections collected	18908
Independent reflections	5199 [R(int) = 0.0803]
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %
Observed reflections	2729 [I > 2sigma(I)]
Reflections used for refinement	5199
Absorption correction	Multiscan (Platon)
Max. and min. transmission	0.9487 and 0.9014
Largest diff. peak and hole	0.210 and -0.267 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	constr
Programs used	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	5199 / 0 / 388
Goodness-of-fit on F ²	0.685
R index (all data)	wR2 = 0.0486
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0349

8.3 Kristallstrukturanalyse von [Co^{II}(N-Me-Salan)(py)₂] * 2 Toluol (Michael Elfferding)

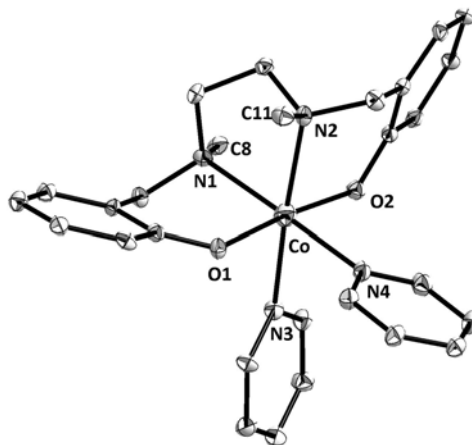


Abbildung 8.3: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Crystal data

Identification code	aj_k012
Habitus, colour	yellow, plate

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Crystal size	0.24 x 0.18 x 0.04 mm ³	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 15.9214(8) Å	α = 90°.
	b = 12.9078(8) Å	β = 109.253(4)°.
	c = 18.8802(10) Å	γ = 90°.
Volume	3663.1(4) Å ³	
Cell determination	611 peaks with Theta 0.9555 to 27.39°.	
Empirical formula	C ₄₂ H ₄₈ Co N ₄ O ₂	
Formula weight	699.77	
Density (calculated)	1.269 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.510 mm ⁻¹	
F(000)	1484	
Data collection:		
Diffractometer type	IPDS2	
Wavelength	0.71073 Å	
Temperature	100(2) K	
Theta range for data collection	1.35 to 25.00°.	
Index ranges	-18<=h<=18, -15<=k<=15, -22<=l<=22	
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)	
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)	
Solution and refinement:		
Reflections collected	20572	
Independent reflections	6450 [R(int) = 0.1455]	
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %	
Observed reflections	2594[I>2sigma(I)]	
Reflections used for refinement	6450	
Absorption correction	Multiscan (Platon)	
Largest diff. peak and hole	0.337 and -0.289 e.Å ⁻³	
Solution	direct/ difmap	
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²	
Treatment of hydrogen atoms	constr	
Programs used	SIR97 (Giacovazzo et al, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2 software	
Data / restraints / parameters	6450 / 0 / 446	
Goodness-of-fit on F ²	0.667	
R index (all data)	wR2 = 0.0844	
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0476	

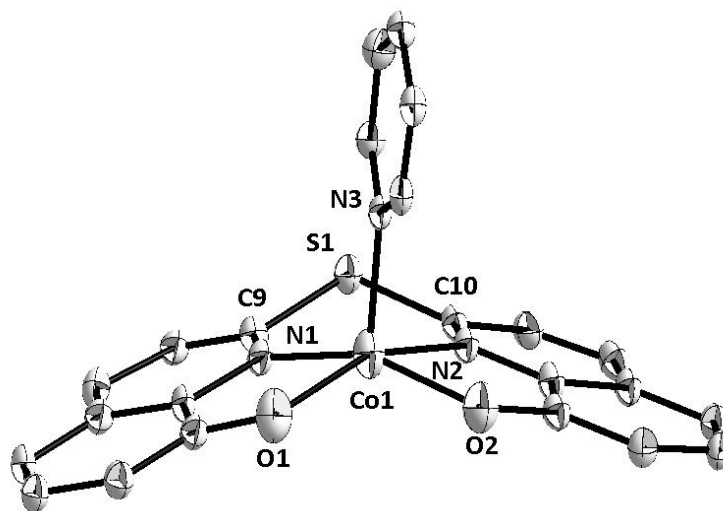
8.4 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Tbhq})(\text{py})]$ (Michael Elfferding)

Abbildung 8.4: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Crystal data

Identification code	aj_k016
Habitus, colour	prism, colourless
Crystal size	0.24 x 0.16 x 0.10 mm ³
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$Pn\bar{a}2_1$ Z = 4
Unit cell dimensions	$a = 13.3129(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.8584(14) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$
	$c = 8.3207(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	1867.4(2) Å ³
Cell determination	10430 peaks with Theta 2.0 to 26.9°.
Empirical formula	C ₂₃ H ₁₅ Co N ₃ O ₂ S
Formula weight	456.37
Density (calculated)	1.623 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.058 mm ⁻¹
F(000)	932

Data collection:

Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	1.95 to 24.99°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, -9 ≤ l ≤ 9
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Data reduction software

STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement:

Reflections collected	11615
Independent reflections	3293 [R(int) = 0.1254]
Completeness to theta = 24.99°	100.0 %
Observed reflections	2477 [I > 2sigma(I)]
Reflections used for refinement	3293
Absorption correction	Multiscan (Platon)
Max. and min. transmission	0.9016 and 0.7853
Flack parameter (absolute struct.)	0.05(3)
Largest diff. peak and hole	0.555 and -0.422 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	constr
Programs used	SIR92 (Giacovazzo et al, 1993) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	3293 / 1 / 271
Goodness-of-fit on F ²	0.912
R index (all data)	wR2 = 0.1081
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0482

8.5 Kristallstrukturanalyse von [Co^{II}(Babhq)(H₂O)] (Michael Elfferding)

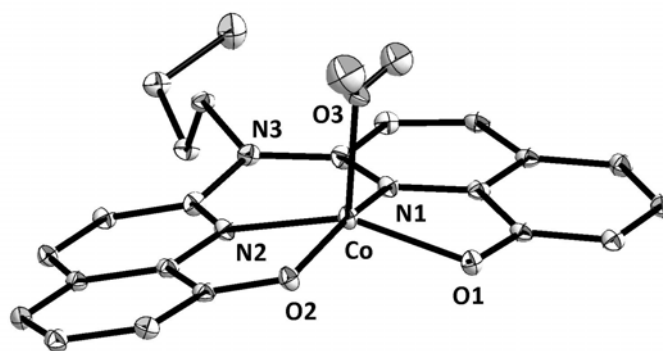


Abbildung 8.5: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Crystal data

Identification code	aj_k020
Habitus, colour	prism, red
Crystal size	0.18 x 0.15 x 0.12 mm ³
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 13.2566(2) Å
	Z = 4
	α = 90°.

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

	$b = 8.8294(2) \text{ \AA}$	$\beta = 99.655(3)^\circ$.
	$c = 17.6262(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2033.89(10) \text{ \AA}^3$	
Cell determination	16455 peaks with Theta 4.6 to 27.2°.	
Empirical formula	$\text{C}_{23} \text{H}_{25} \text{Co N}_3 \text{O}_4$	
Formula weight	466.39	
Density (calculated)	1.523 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.881 mm^{-1}	
F(000)	972	
Data collection:		
Diffractionmeter type	IPDS2	
Wavelength	0.71069 \AA	
Temperature	100(2) K	
Theta range for data collection	4.69 to 25.00°.	
Index ranges	$-15 \leq h \leq 15, -10 \leq k \leq 10, -20 \leq l \leq 20$	
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)	
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)	
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)	
Solution and refinement:		
Reflections collected	12393	
Independent reflections	3564 [$R(\text{int}) = 0.0382$]	
Completeness to theta = 25.00°	99.4 %	
Observed reflections	3083 [$I > 2\sigma(I)$]	
Reflections used for refinement	3564	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9339 and 0.8145	
Largest diff. peak and hole	0.285 and -0.494 e. \AA^{-3}	
Solution	direct/ difmap	
Refinement	Full-matrix least-squares on F^2	
Treatment of hydrogen atoms	geom, mixed	
Programs used	Sir97 (Giacovazzo et al., 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2 software	
Data / restraints / parameters	3564 / 15 / 326	
Goodness-of-fit on F^2	1.053	
R index (all data)	$wR2 = 0.0795$	
R index conventional [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0303$	

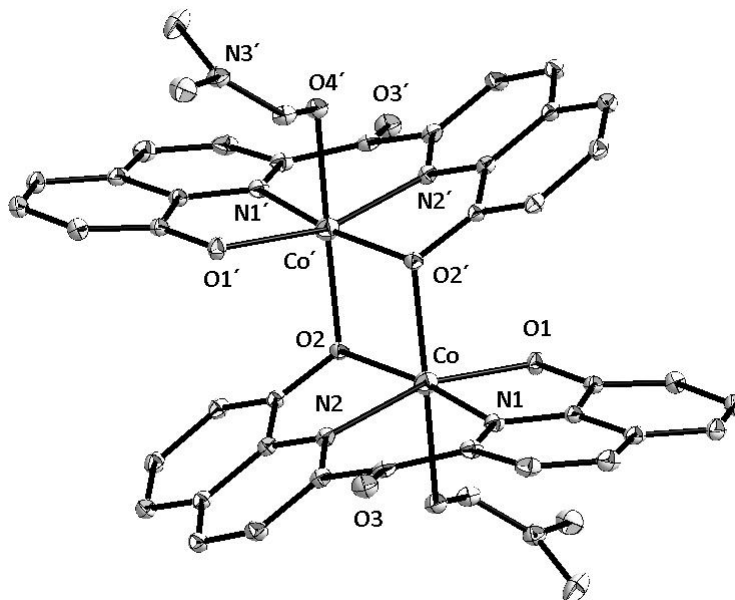
8.6 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Cbhq})(\text{dmf})]_2$ (Michael Elfferding)

Abbildung 8.6: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Crystal data

Identification code	aj_k015	
Habitus, colour	prism, violet	
Crystal size	0.18 x 0.15 x 0.09 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	$Z = 2$
Unit cell dimensions	$a = 10.6550(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 87.207(3)^\circ$
	$b = 12.4741(5) \text{ \AA}$	$\beta = 89.578(3)^\circ$
	$c = 14.0813(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 82.882(3)^\circ$
Volume	1854.94(14) Å ³	
Cell determination	16907 peaks with Theta 1.5 to 27.2°.	
Empirical formula	C ₄₄ H ₃₄ Co ₂ N ₆ O ₈	
Formula weight	892.63	
Density (calculated)	1.598 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.962 mm ⁻¹	
F(000)	916	

Data collection:

Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71069 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	1.45 to 25.00°.

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Index ranges	-12<=h<=12, -14<=k<=14, -16<=l<=16
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement:

Reflections collected	15332
Independent reflections	6523 [R(int) = 0.0251]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Observed reflections	5294 [I > 2sigma(I)]
Reflections used for refinement	6523
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9184 and 0.8459
Largest diff. peak and hole	0.266 and -0.360 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	geom, mixed
Programs used	SIR97 (Giacovazzo et al, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	6523 / 0 / 553
Goodness-of-fit on F ²	0.926
R index (all data)	wR2 = 0.0568
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0242

8.7 Kristallstrukturanalyse von [Co^{II}(Nbhq)(H₂O)] * H₂O (Michael Elfferding)

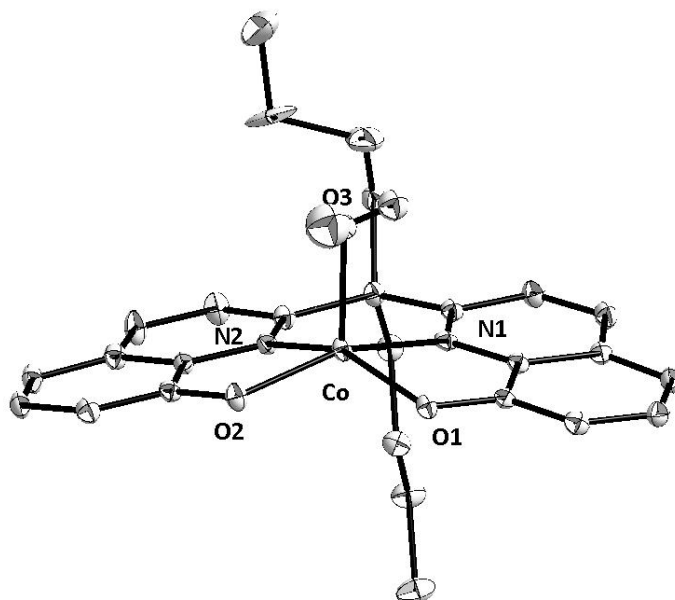


Abbildung 8.7: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Crystal data

Identification code	mhv45	
Habitus, colour	prism, brown	
Crystal size	0.3 x 0.15 x 0.06 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 20.4000(6) Å	α = 90.000(5)°.
	b = 10.9676(3) Å	β = 107.745(2)°.
	c = 23.5295(7) Å	γ = 90.000(5)°.
Volume	5014.0(3) Å ³	
Cell determination	16767 peaks with Theta 1.8 to 27.2°.	
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₄ Co ₂ N ₂ O ₄	
Formula weight	1043.00	
Density (calculated)	1.382 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.722 mm ⁻¹	
F(000)	2200	

Data collection:

Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71069 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	1.58 to 25.00°.
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 19, -13 ≤ k ≤ 13, -27 ≤ l ≤ 27
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement:

Reflections collected	25473
Independent reflections	8788 [R(int) = 0.0463]
Completeness to theta = 25.00°	99.7 %
Observed reflections	5842 [I > 2σ(I)]
Reflections used for refinement	8788
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9580 and 0.8126
Largest diff. peak and hole	2.181 and -1.960 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	geom, mixed
Programs used	Sir97 (Giacovazzo et al., 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	8788 / 153 / 670
Goodness-of-fit on F ²	1.119
R index (all data)	wR2 = 0.1321
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0550

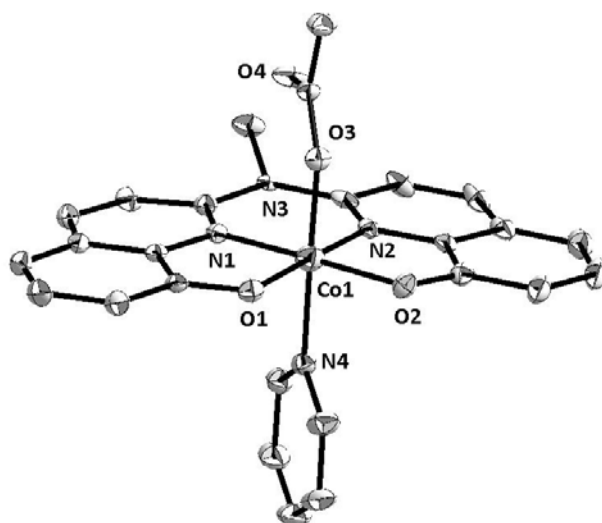
8.8 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Mabhq})(\text{py})(\text{OAc})]$ (Michael Elfferding)

Abbildung 8.8: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Crystal data

Identification code	cobib
Habitus, colour	prism, black
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.25 mm ³
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 7.604(5) \text{ \AA}$ $b = 12.115(5) \text{ \AA}$ $c = 12.277(5) \text{ \AA}$
	$Z = 2$ $\alpha = 83.314(5)^\circ$ $\beta = 82.523(5)^\circ$ $\gamma = 80.184(5)^\circ$
Volume	1099.8(10) Å ³
Cell determination	3323 peaks with Theta 2.3 to 25.9°.
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₂ Co N ₃ O ₄
Formula weight	511.41
Density (calculated)	1.544 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.823 mm ⁻¹
F(000)	528

Data collection:

Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71069 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.68 to 25.00°.
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8$, $-13 \leq k \leq 14$, $-14 \leq l \leq 14$
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell
Data reduction software	STOE Integrate

Solution and refinement:

Reflections collected	6018
Independent reflections	3629 [R(int) = 0.0735]
Completeness to theta = 20.00°	94.6 %
Observed reflections	2151 [I > 2sigma(I)]
Reflections used for refinement	3629
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.883 and 0.7487
Largest diff. peak and hole	0.507 and -0.758 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	constr
Programs used	Sir97 (Giacovazzo et al., 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.1, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	3629 / 0 / 316
Goodness-of-fit on F ²	0.864
R index (all data)	wR2 = 0.1361
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0497

8.9 Kristallstrukturanalyse von [Co^{II}(Mbhq)(MeOH)]₂ * 2 MeOH (Michael Elfferding)

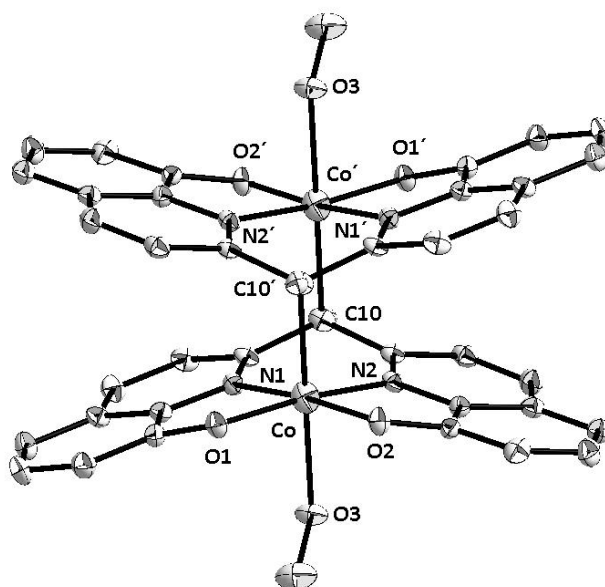


Abbildung 8.9: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Crystal data

Identification code	aj89_2
Habitus, colour	prism, black
Crystal size	0.20 x 0.12 x 0.10 mm ³
Crystal system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$ Z = 1
Unit cell dimensions	a = 8.5670(16) Å β = 68.568(19)°. b = 11.3610(18) Å γ = 72.439(19)°. c = 11.6040(19) Å α = 79.02(2)°.
Volume	998.2(3) Å ³
Cell determination	3099 peaks with Theta 2.0 to 25.5°.
Empirical formula	C ₄₄ H ₄₆ Co ₂ N ₄ O ₁₀
Formula weight	908.71
Density (calculated)	1.512 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.897 mm ⁻¹
F(000)	472

Data collection:

Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71069 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.93 to 25.00°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell
Data reduction software	STOE Integrate

Solution and refinement:

Reflections collected	9097
Independent reflections	3320 [R(int) = 0.0798]
Completeness to theta = 25.00°	94.1 %
Observed reflections	1783 [I > 2(I)]
Reflections used for refinement	3320
Absorption correction	empirical

Max. and min. transmission	0.9156 and 0.8409
Largest diff. peak and hole	0.590 and -0.448 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	constr
Programs used	SIR97 (Giacovazzo et al, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) Diamond 3.1, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	3320 / 0 / 272
Goodness-of-fit on F ²	0.772
R index (all data)	wR2 = 0.0900
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0480

8.10 Kristallstrukturanalyse von [Co^{II}(Mbhq)(dmso)(SO₂Me)]₂ * 3 dmso (Michael Elfferding)

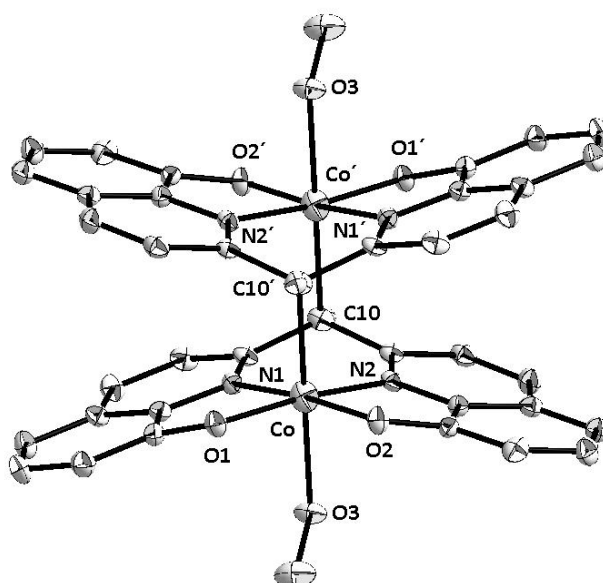


Abbildung 8.10: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsiode begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Crystal data

Identification code	aj_891
Habitus, colour	prism, red

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Crystal size	0.14 x 0.13 x 0.12 mm ³
Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$ Z = 1
Unit cell dimensions	$a = 9.755(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 72.077(7)^\circ$. $b = 13.1041(10) \text{ \AA}$ $\beta = 83.868(6)^\circ$. $c = 14.096(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 80.331(8)^\circ$.
Volume	1687.2(12) Å ³
Cell determination	12261 peaks with Theta 1.6 to 26.0°.
Empirical formula	C ₅₆ H ₇₆ Co ₂ N ₄ O ₁₆ S ₁₀
Formula weight	1499.77
Density (calculated)	1.476 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.867 mm ⁻¹
F(000)	782

Data collection:

Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.88 to 25.00°.
Index ranges	-11<=h<=11, -15<=k<=15, -16<=l<=16
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell
Data reduction software	STOE Integrate

Solution and refinement:

Reflections collected	11374
Independent reflections	4521 [R(int) = 0.0461]
Completeness to theta = 25.00°	75.9 %
Observed reflections	2840[$I > 2(I)$]
Reflections used for refinement	4521
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9031 and 0.8882
Largest diff. peak and hole	1.848 and -1.321 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap

Refinement	Full-matrix least-squares on F^2
Treatment of hydrogen atoms	geom, mixed
Programs used	SIR97 (Giacovazzo et al, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	4521 / 5 / 379
Goodness-of-fit on F^2	1.013
R index (all data)	wR2 = 0.1894
R index conventional [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0677

Die Verbindung wurde als nicht-merohedrischer Zwilling kristallisiert. Es wurden zwei separate Orientierungsmatrizen erhalten. Für die Strukturlösung wurden die Reflexe der anteilmäßig dominierenden Domäne verwendet. Die Reflexe der anteilmäßig untergeordneten Domäne sowie überlagerte Reflexe beider Domänen wurden eliminiert. Ein in der asymmetrischen Einheit befindliches DMSO-Molekül ist fehlgeordnet angeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 65 : 35.

8.11 Kristallstrukturanalyse von $[\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Cbhq}(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{MeOH})\}]$ (Michael Elfferding)

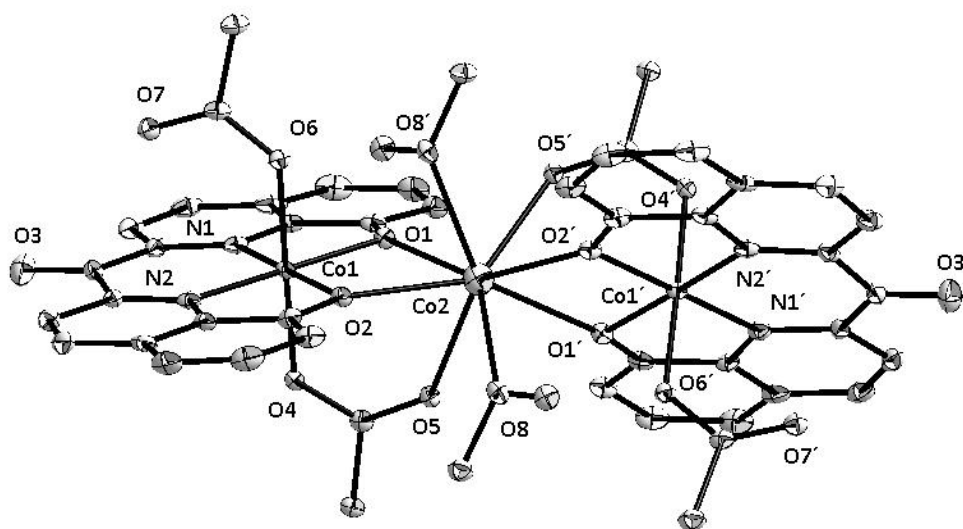


Abbildung 8.11: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Crystal data

Identification code	aj_k014	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.20 x 0.14 x 0.08 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	I 2/a	Z = 4
Unit cell dimensions	a = 23.7918(9) Å	α= 90°.
	b = 9.4350(5) Å	β= 95.541(3)°.
	c = 19.9063(7) Å	γ = 90°.
Volume	4447.6(3) Å ³	
Cell determination	8510 peaks with Theta 4.7 to 27.1°.	
Empirical formula	C ₄₈ H ₄₀ Co ₃ N ₄ O ₁₆	
Formula weight	1105.63	
Density (calculated)	1.651 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.188 mm ⁻¹	
F(000)	2260	

Data collection:

Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71069 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	4.61 to 25.00°.
Index ranges	-28<=h<=28, -10<=k<=11, -20<=l<=23
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell
Data reduction software	STOE Integrate

Solution and refinement:

Reflections collected	9662
Independent reflections	3888 [R(int) = 0.0719]
Completeness to theta = 25.00°	99.2 %
Observed reflections	2693[I>2(I)]
Reflections used for refinement	3888
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents

Max. and min. transmission	0.9110 and 0.7971
Largest diff. peak and hole	0.791 and -3.040 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	geom, mixed
Programs used	Sir97 (Giacovazzo et al., 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	3888 / 0 / 328
Goodness-of-fit on F ²	1.046
R index (all data)	wR2 = 0.2351
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0769

8.12 Kristallstrukturanalyse von [Ni^{II}(Mbhq)(py)₂]₂ * 4 CDCl₃ * py (Michael Elfferding)

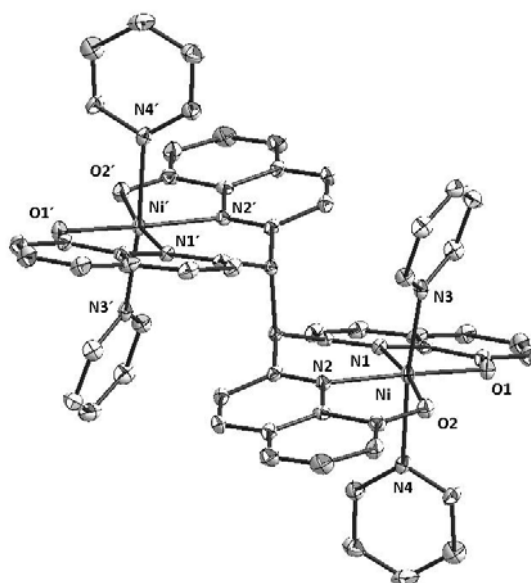


Abbildung 8.12: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsiode begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Crystal data

Identification code	atas38	
Habitus, colour	prismatisch, rot	
Crystal size	0.24 x 0.21 x 0.18 mm ³	
Crystal system	triklin	
Space group	$P\bar{1}$	$Z = 2$
Unit cell dimensions	$a = 13.4782(17) \text{ \AA}$	$\alpha = 88.270(15)^\circ$.
	$b = 15.345(2) \text{ \AA}$	$\beta = 76.293(14)^\circ$.
	$c = 17.4498(19) \text{ \AA}$	$\gamma = 74.064(15)^\circ$.
Volume	3369.2(7) Å ³	
Cell determination	8000 peaks with Theta 1.9 to 25.8°.	
Empirical formula	C ₆₇ H ₅₁ Cl ₁₂ N ₉ Ni ₂ O ₄	
Formula weight	1588.99	
Density (calculated)	1.566 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.091 mm ⁻¹	
F(000)	1616	

Data collection:

Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71069 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.77 to 25.00°.
Index ranges	-15<= h <=16, -18<= k <=18, 0<= l <=20
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell
Data reduction software	STOE Integrate

Solution and refinement:

Reflections collected	11181
Independent reflections	11181 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 25.00°	94.3 %
Observed reflections	5793[$I > 2(I)$]
Reflections used for refinement	11181
Absorption correction	SHXABS (empirisch)

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Max. and min. transmission	0.8278 and 0.7797
Largest diff. peak and hole	1.356 and -1.139 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	constr
Programs used	Sir97 (Giacovazzo et al., 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	11181 / 17 / 859
Goodness-of-fit on F ²	0.798
R index (all data)	wR2 = 0.1229
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0475

Die Verbindung kristallisiert mit vier Molekülen Chloroform und einem Pyridin-Molekül per asymmetrischer Einheit. Davon ist ein Chloroform-Molekül fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 78 : 22.

8.13 Kristallstrukturanalyse von [Ni^{II}(Nbhq)] * 2 MeOH (Michael Elfferding)

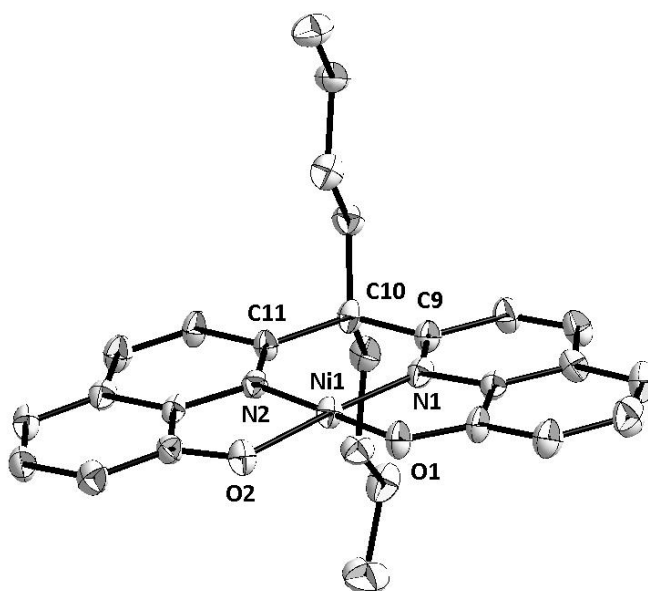


Abbildung 8.13: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Crystal Data

Identification code	mhv42	
Habitus, colour	prism, red	
Crystal size	0.30 x 0.27 x 0.24 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁	Z = 2
Unit cell dimensions	a = 12.8856(13) Å	α = 90°.
	b = 13.8793(9) Å	β = 95.931(11)°.
	c = 14.3484(13) Å	γ = 90°.
Volume	2552.4(4) Å ³	
Cell determination	8000 peaks with Theta 2 to 25.7°.	
Empirical formula	C ₅₆ H ₅₈ N ₄ Ni ₂ O ₆	
Formula weight	1000.48	
Density (calculated)	1.302 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.791 mm ⁻¹	
F(000)	1052	

Data collection:

Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71069 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.02 to 25.00°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell
Data reduction software	STOE Integrate

Solution and refinement:

Reflections collected	18554
Independent reflections	8256 [R(int) = 0.1015]
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %
Observed reflections	4691 [I > 2(I)]
Reflections used for refinement	8256
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Max. and min. transmission	0.8329 and 0.7973
Flack parameter (absolute struct.)	0.01(2)
Largest diff. peak and hole	0.910 and -0.755 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	constr
Programs used	Sir97 (Giacovazzo et al., 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	8256 / 144 / 598
Goodness-of-fit on F ²	0.875
R index (all data)	wR2 = 0.1695
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0608

In der asymmetrischen Einheit sind zwei Moleküle Methanol vorhanden, von denen eines mit einem Besetzungsverhältnis von 57 : 43 fehlgeordnet verfeinert wurde. Die sauerstoffgebundenen Protonen für das fehlgeordnete Molekül konnten in der Differenzfourierkarte nicht lokalisiert werden. Allerdings wurde das Proton in der angegebenen Summenformel mit angegeben.

8.14 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmsO})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2] \cdot \text{dmsO}$ (Michael Elfferding)

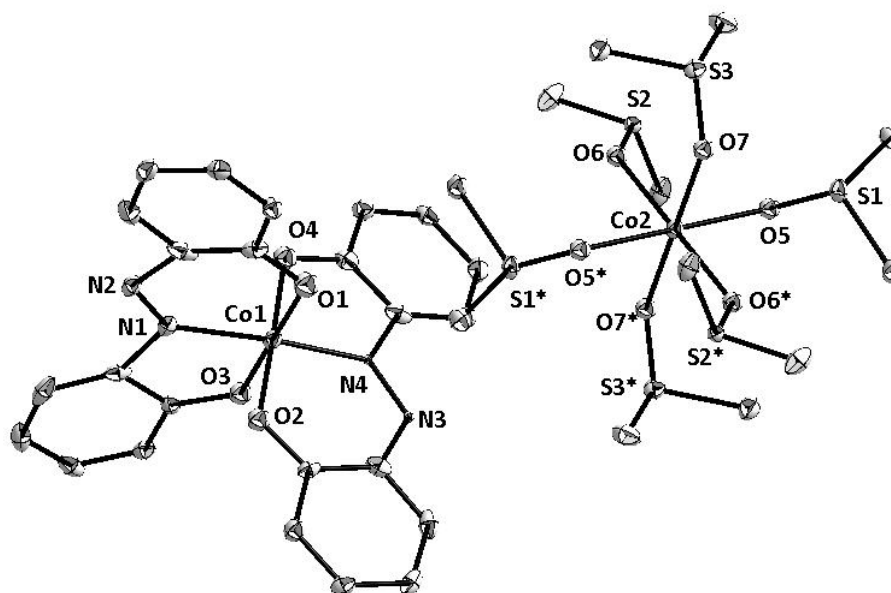


Abbildung 8.14: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Crystal data

Identification code	aj-k011	
Habitus, colour	square, red	
Crystal size	0.50 x 0.28 x 0.08 mm ³	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	$Z = 1$
Unit cell dimensions	$a = 11.4753(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 109.346(4)^\circ$
	$b = 12.2801(7) \text{ \AA}$	$\beta = 92.324(4)^\circ$
	$c = 14.8942(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 114.236(4)^\circ$
Volume	1767.38(16) Å ³	
Cell determination	28609 peaks with Theta 2.0 to 29.5°.	
Empirical formula	$\text{C}_{64} \text{H}_{68} \text{Co}_3 \text{N}_8 \text{O}_{16} \text{S}_8$	
Formula weight	1638.79	
Density (calculated)	1.547 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.004 mm ⁻¹	

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

F(000) 853

Data collection:

Diffractometer type	IPDS2
Wavelength	0.71069 Å
Temperature	100(2) K
Theta range for data collection	1.96 to 29.18°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20
Data collection software	STOE WinXpose (X-Area)
Cell refinement software	STOE WinCell (X-Area)
Data reduction software	STOE WinIntegrate (X-Area)

Solution and refinement:

Reflections collected	21855
Independent reflections	9517 [R(int) = 0.0371]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Observed reflections	6910 [I > 2(I)]
Reflections used for refinement	9517
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9240 and 0.6337
Largest diff. peak and hole	0.989 and -1.652 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	constr
Programs used	Sir97 (Giacovazzo et al., 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS2 software
Data / restraints / parameters	9517 / 2 / 546
Goodness-of-fit on F ²	1.019
R index (all data)	wR2 = 0.1247
R index conventional [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0476

Die Azo-Funktion in beiden Liganden ist fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 62 : 38 bzw. 80 : 20.

Die Verbindung kristallisiert mit einem freien DMSO-Molekül per asymmetrischer Einheit. Ein an das Co-Atom

koordiniertes DMSO-Molekül ist fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 57 : 43. Die Methylprotonen des fehlgeordneten DMSO-Moleküls konnten in der Differenzfourierkarte nicht lokalisiert werden.

8.15 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmf})_6][\text{Co}^{\text{II}}(\text{Abp})_2]$ (Michael Elfferding)

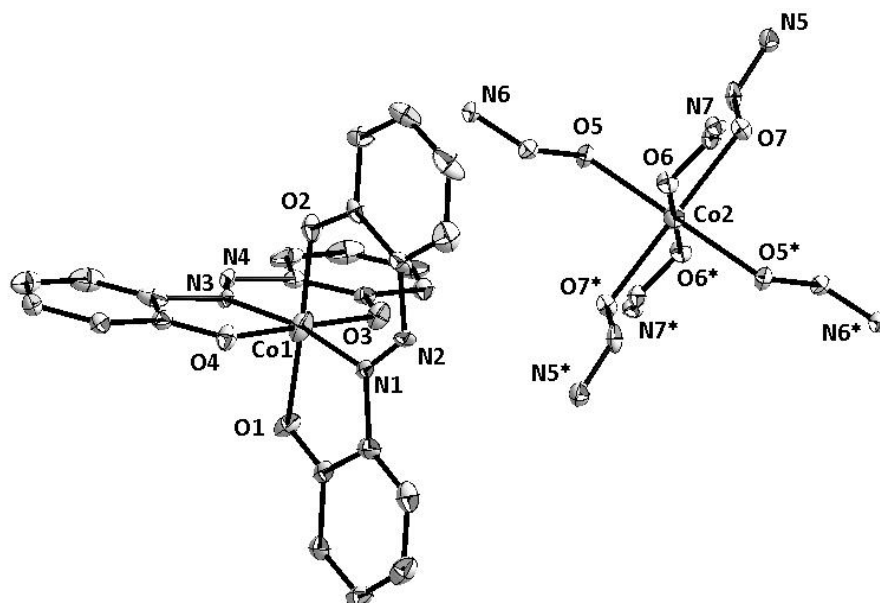


Abbildung 8.15: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Identification code	ajk10	
Habitus, colour	prism, colourless	
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.04 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /n	Z = 2
Unit cell dimensions	a = 14.3452(5) Å	α = 90°.
	b = 14.0293(3) Å	β = 91.439(3)°.
	c = 16.8599(6) Å	γ = 90°.
Volume	3392.04(18) Å ³	
Cell determination	20866 peaks with Theta 4.7 to 27.2°.	
Empirical formula	C ₆₆ H ₇₄ Co ₃ N ₁₄ O ₁₄	
Formula weight	1464.18	
Density (calculated)	1.434 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.800 mm ⁻¹	
F(000)	1522	

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Data collection:

Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71073 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	4.69 to 26.73°.
Index ranges	-18<=h<=18, -17<=k<=17, -21<=l<=20
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell
Data reduction software	STOE Integrate

Solution and refinement:

Reflections collected	24969
Independent reflections	7148 [R(int) = 0.0586]
Completeness to theta = 25.00°	99.3 %
Observed reflections	5632[$I > 2(I)$]
Reflections used for refinement	7148
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9687 and 0.8251
Largest diff. peak and hole	0.404 and -0.708 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	constr
Programs used	Sir97 (Giacovazzo et al., 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	7148 / 54 / 483
Goodness-of-fit on F ²	1.059
R index (all data)	wR2 = 0.0963
R index conventional [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0498

Die Azo-Funktion in beiden Liganden ist fehlgeordnet mit einem Besetzungsverhältnis von 72 : 28 und 75 : 25.

8.16 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Sap})(\text{dmso})_{0.5}]_4 \cdot 4 \text{ dmso}$ (Michael Elfferding)

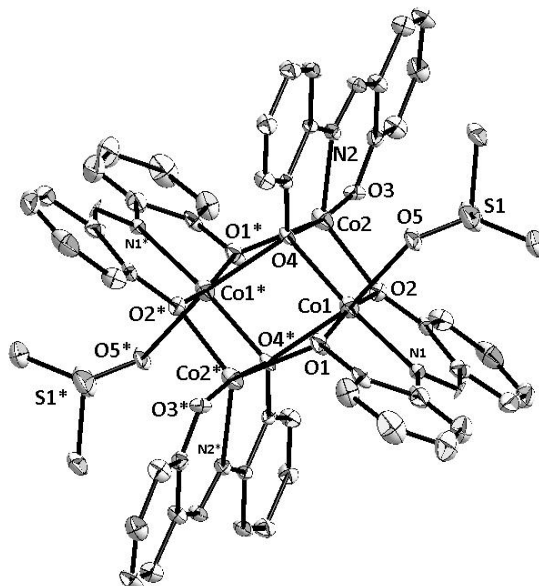


Abbildung 8.16: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Crystal data

Identification code	hpimp	
Habitus, colour	needle, redbrown	
Crystal size	0.39 x 0.04 x 0.04 mm ³	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 2 ₁ /c	Z = 2
Unit cell dimensions	a = 12.7694(12) Å	α = 90°.
	b = 25.797(3) Å	β = 99.771(12)°.
	c = 10.5865(11) Å	γ = 90°.
Volume	3436.7(6) Å ³	
Cell determination	7611 peaks with Theta 2.1 to 25.8°.	
Empirical formula	C ₆₄ H ₄₈ Co ₄ N ₄ O ₁₄ S ₆	
Formula weight	1525.20	
Density (calculated)	1.474 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.195 mm ⁻¹	
F(000)	1552	

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Data collection:

Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71069 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.11 to 25.95°.
Index ranges	-15<=h<=15, -31<=k<=31, -12<=l<=13
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell
Data reduction software	STOE Integrate

Solution and refinement:

Reflections collected	24286
Independent reflections	6649 [R(int) = 0.1250]
Completeness to theta = 25.95°	99.0 %
Observed reflections	3210[$I > 2(I)$]
Reflections used for refinement	6649
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9538 and 0.6530
Largest diff. peak and hole	0.894 and -0.565 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	constr
Programs used	SIR97 (Giacovazzo et al, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	6649 / 101 / 438
Goodness-of-fit on F ²	0.811
R index (all data)	wR2 = 0.1416
R index conventional [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0601

Der Ligand wurde fehlgeordnet verfeinert mit einem Besetzungsverhältnis von 55 : 45. Die Verbindung kristallisiert mit zwei DMSO-Molekülen per asymmetrischer Einheit, die beide einer Fehlordnung unterliegen

(62 : 38 und 91 : 9). Die Methyl-Protonen der fehlgeordneten DMSO-Moleküle konnten in der Differenzfourierkarte nicht lokalisiert werden.

8.17 Kristallstrukturanalyse von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bp})_2] \cdot \text{dmf}$ (Michael Elffering)

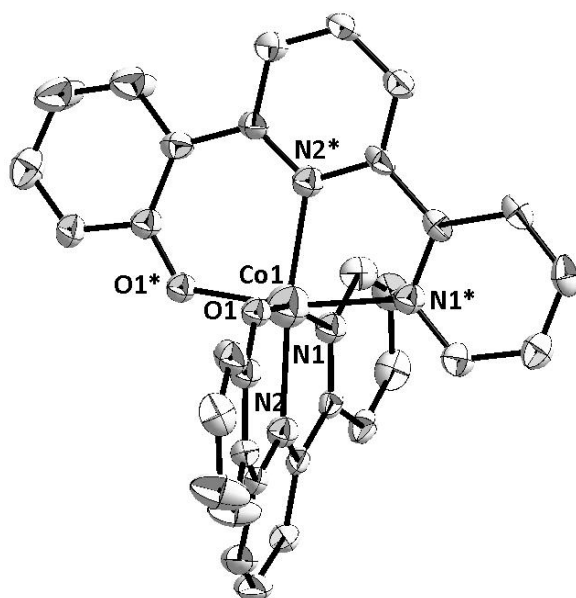


Abbildung 8.17: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Crystal data

Identification code	aj_k09		
Habitus, colour	prism, rhombus, red		
Crystal size	0.24 x 0.24 x 0.04 mm ³		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	P bcn		Z = 4
Unit cell dimensions	a = 13.1621(9) Å		∠= 90°.
	b = 9.8083(8) Å		∠= 90°.
	c = 26.017(2) Å		∠ = 90°.
Volume	3358.8(4) Å ³		
Cell determination	16561 peaks with Theta 2.2 to 25.9°.		
Empirical formula	C ₃₆ H ₃₆ Co N ₈ O ₄		
Formula weight	703.66		
Density (calculated)	1.392 Mg/m ³		

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Absorption coefficient	0.564 mm ⁻¹
F(000)	1468

Data collection:

Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71069 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	2.20 to 25.00°.
Index ranges	-15<=h<=13, -11<=k<=11, -30<=l<=30
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell
Data reduction software	STOE Integrate

Solution and refinement:

Reflections collected	15252
Independent reflections	2933 [R(int) = 0.0596]
Completeness to theta = 25.00°	99.0 %
Observed reflections	1675[I>2(I)]
Reflections used for refinement	2933
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9778 and 0.8766
Largest diff. peak and hole	0.863 and -0.619 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	constr
Programs used	SIR97 (Giacovazzo et al, 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 2008) Diamond 3.0, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	2933 / 14 / 224
Goodness-of-fit on F ²	1.069
R index (all data)	wR2 = 0.2028
R index conventional [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0707

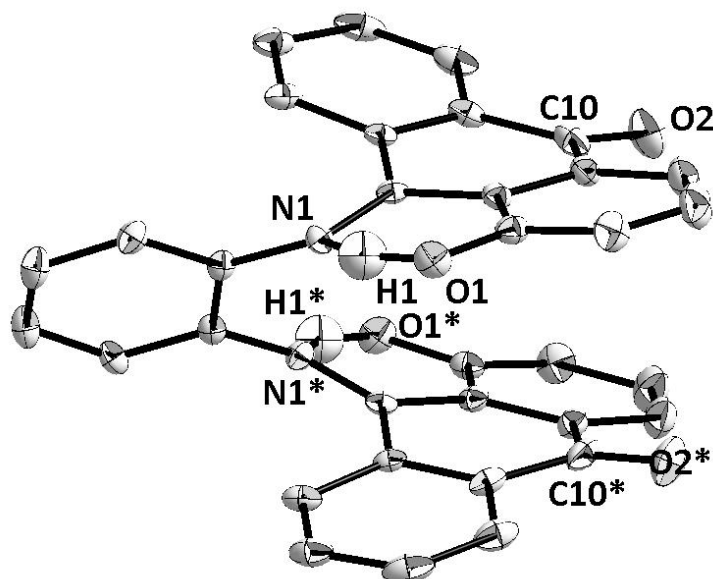
8.18 Kristallstrukturanalyse von H₂Anthraphen * dmf (Michael Elfferding)

Abbildung 8.18: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Crystal data

Identification code	aj373
Habitus, colour	prism, redbrown
Crystal size	0.51 x 0.12 x 0.04 mm ³
Crystal system	Monoclinic
Space group	C 2/c
Unit cell dimensions	$a = 7.5197(12) \text{ \AA}$ $b = 22.513(2) \text{ \AA}$ $c = 15.310(2) \text{ \AA}$
	$Z = 4$ $\alpha = 90.000(5)^\circ$ $\beta = 95.850(17)^\circ$ $\gamma = 90.000(5)^\circ$
Volume	2578.3(6) Å ³
Cell determination	1934 peaks with Theta 1.8 to 25.9°.
Empirical formula	C ₃₄ H ₂₀ N ₂ O ₄
Formula weight	520.52
Density (calculated)	1.341 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.089 mm ⁻¹
F(000)	1080

Data collection:

Diffractometer type	IPDS1
Wavelength	0.71069 Å
Temperature	193(2) K
Theta range for data collection	1.81 to 25.00°.
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8$, $-26 \leq k \leq 26$, $-17 \leq l \leq 18$
Data collection software	STOE Expose
Cell refinement software	STOE Cell

8. KRISTALLOGRAPHISCHER ANHANG

Data reduction software

STOE Integrate

Solution and refinement:

Reflections collected	8456
Independent reflections	2267 [R(int) = 0.0972]
Completeness to theta = 25.00°	100.0 %
Observed reflections	919 [I > 2sigma(I)]
Reflections used for refinement	2267
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.086 and 0.9213
Largest diff. peak and hole	0.180 and -0.211 e.Å ⁻³
Solution	direct/ difmap
Refinement	Full-matrix least-squares on F ²
Treatment of hydrogen atoms	geom, mixed
Programs used	Sir97 (Giacovazzo et al., 1997) SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) Diamond 3.0, STOE IPDS1 software
Data / restraints / parameters	2267 / 0 / 185
Goodness-of-fit on F ²	0.673
R index (all data)	wR2 = 0.0818
R index conventional [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0394

8.19 Kristallstrukturanalyse von 1,4,5-Trihydroxy-2,3-dithiophenyl-naphthalin (Michael Elfferding)

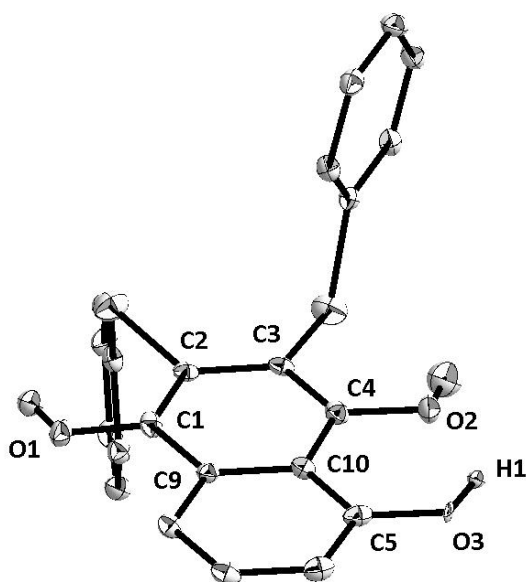


Abbildung 8.19: ORTEP-Darstellung der Verbindung. Thermische Ellipsoide begrenzen eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %.

Crystal data

512

9 VERBINDUNGSVERZEICHNIS

9.1 Komplexe mit vierzähligen Liganden vom Salen- und Salophen-Typ

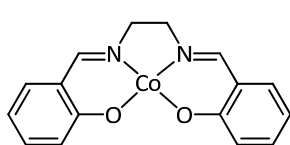
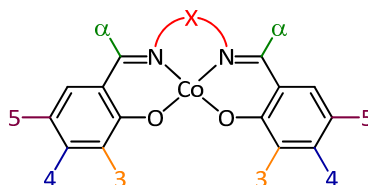
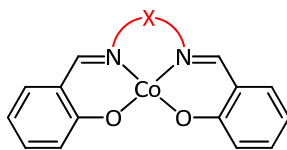
[Co^{II}(Salen)]Derivate von [Co^{II}(Salen)],
siehe Tabelle 9.1

Tabelle 9.1: Eingesetzte Komplexe vom Salen-Typ.

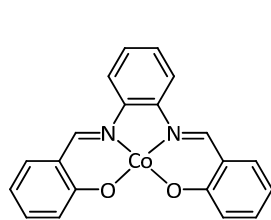
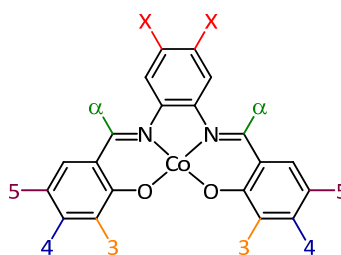
Komplexbezeichnung	X	α	3	4	5
[Co ^{II} (Salen)]	CH ₂ CH ₂	H	H	H	H
[Co ^{II} (5-OMe-Salen)]	CH ₂ CH ₂	H	H	H	OMe
[Co ^{II} (5-Me-Salen)]	CH ₂ CH ₂	H	H	H	Me
[Co ^{II} (3,5- <i>t</i> -Bu-Salen)]	CH ₂ CH ₂	H	<i>t</i> -Bu	H	<i>t</i> -Bu
[Co ^{II} (5-CF ₃ -Salen)]	CH ₂ CH ₂	H	H	H	CF ₃
[Co ^{II} (5-F-Salen)]	CH ₂ CH ₂	H	H	H	F
[Co ^{II} (5-Cl-Salen)]	CH ₂ CH ₂	H	H	H	Cl
[Co ^{II} (3,5-Cl-Salen)]	CH ₂ CH ₂	H	Cl	H	Cl
[Co ^{II} (3-Cl-Salen)]	CH ₂ CH ₂	H	Cl	H	H
[Co ^{II} (4-Cl-Salen)]	CH ₂ CH ₂	H	H	Cl	H
[Co ^{II} (5-Br-Salen)]	CH ₂ CH ₂	H	H	H	Br
[Co ^{II} (5-Azoph-Salen)]	CH ₂ CH ₂	H	H	H	N ₂ Ph
[Co ^{II} (Prop-Salen)]	CH ₂ CH ₂ CH ₂	H	H	H	H
[Co ^{II} (But-Salen)]	CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂	H	H	H	H
[Co ^{II} (Pen-Salen)]	CH ₂ (CH ₂) ₃ CH ₂	H	H	H	H
[Co ^{II} (Hex-Salen)]	CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₂	H	H	H	H
[Co ^{II} (α -Me-Salen)]	CH ₂ CH ₂	Me	H	H	H
[Co ^{II} (α -Ph-Salen)]	CH ₂ CH ₂	Ph	H	H	H



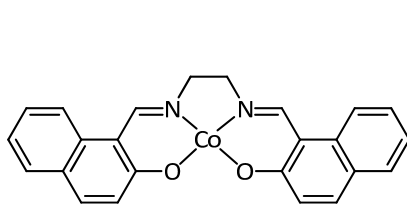
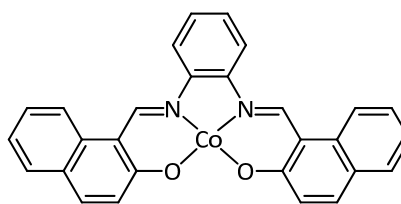
Derivate von $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$,
siehe Tabelle 9.2

Tabelle 9.2: Eingesetzte Komplexe mit verschiedenen Diaminspacern.

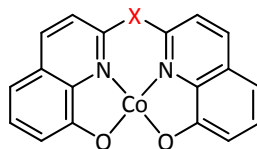
Komplexbezeichnung	X
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Binaphthsalen})]$	
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salchxn})]^{\text{a}}$	
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Damnsal})]$	
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen-(meso)-dpn})]$	
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salpen})]^{\text{b}}$	
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salpryln})]$	
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Saltmen})]$	

[Co^{II}(Salophen)]Derivate von [Co^{II}(Salophen)],
siehe Tabelle 9.3**Tabelle 9.3: Eingesetzte Komplexe vom Salophen-Typ.**

Komplexbezeichnung	X	α	3	4	5
[Co ^{II} (Salophen)]	H	H	H	H	H
[Co ^{II} (5-OMe-Salophen)]	H	H	H	H	OMe
[Co ^{II} (5-Me-Salophen)]	H	H	H	H	Me
[Co ^{II} (3,5- <i>t</i> -Bu-Salophen)]	H	H	<i>t</i> -Bu	H	<i>t</i> -Bu
[Co ^{II} (5-CF ₃ -Salophen)]*	H	H	H	H	CF ₃
[Co ^{II} (5-F-Salophen)]	H	H	H	H	F
[Co ^{II} (5-Cl-Salophen)]	H	H	H	H	Cl
[Co ^{II} (5-Br-Salophen)]	H	H	H	H	Br
[Co ^{II} (3,5-Br-Salophen)]	H	H	Br	H	Br
[Co ^{II} (Sal-4,5-Me-phen)]	Me	H	H	H	H
[Co ^{II} (α-Me-Salophen)]	H	Me	H	H	H
[Co ^{II} (α-Ph-Salophen)]	H	Ph	H	H	H

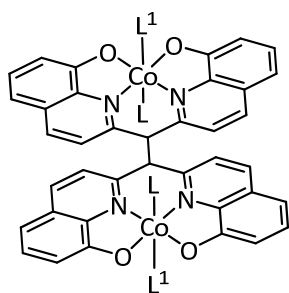
[Co^{II}(Nalen)][Co^{II}(Nalophen)]

9.2 Komplexe auf der Basis von Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden

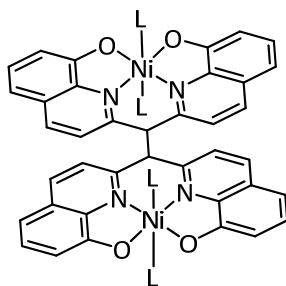
Erläuterung zu
Tabelle 9.4**Tabelle 9.4: Co(II)-Komplexe auf der Basis von Bis(8-hydroxychinolin)-Liganden.**

Komplexbezeichnung	X
[Co ^{II} (Abhq)]	NH
[Co ^{II} (Babhq)]*	<i>n</i> -Bu
[Co ^{II} (Mabhq)]*	<i>n</i> -Me
[Co ^{II} (Mbhq)]*	CH ₂
[Co ^{II} (Cbhq)]*	CO
[Co ^{II} (Nbhq)]*	C(<i>n</i> -Bu) ₂
[Co ^{II} (Tbhq)]	S
[Ni ^{II} (Mbhq)]	CH ₂
[Ni ^{II} (Nbhq)]	C(<i>n</i> -Bu) ₂

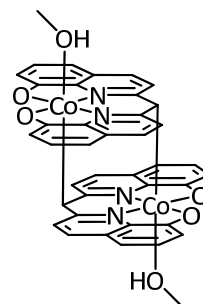
* Verbindung wurde erstmalig beschrieben.



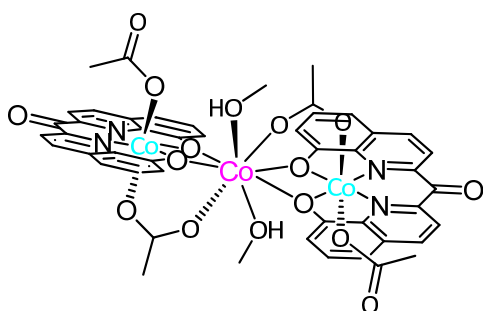
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mbhq})_2(\text{dmsO})(\text{SO}_2\text{Me})_2]^*$
mit $\text{L} = \text{dmsO}$, $\text{L}^1 = \text{SO}_2\text{Me}$



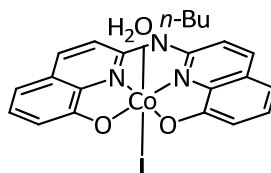
$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{Mbhq})_2(\text{py})_2]^*$
mit $\text{L} = \text{Pyridin}$



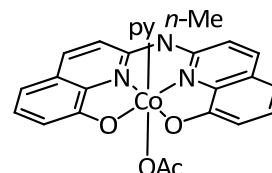
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mbhq})_2(\text{MeOH})_2]^*$



$[\{\text{Co}^{\text{III}}\text{Cbhq}(\text{OAc})\}_2\{\text{Co}(\text{OAc})_2(\text{MeOH})_2\}]^*$



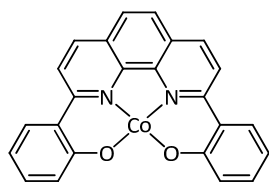
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Babhq})(\text{H}_2\text{O})\text{I}]^*$



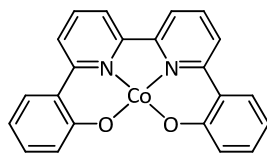
$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Mabhq})(\text{py})(\text{OAc})]^*$

* Verbindungen wurden erstmalig beschrieben.

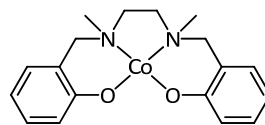
9.3 Weitere vierzählige N_2O_2 -Liganden bzw. deren Komplexe



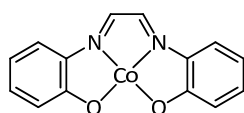
[Co^{II}(Bpphen)]



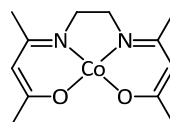
[Co^{II}(Bpbipy)]



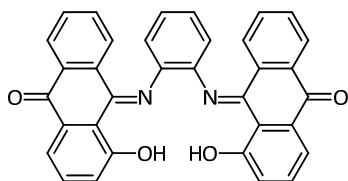
[Co^{II}(N-Me-Salan)] *



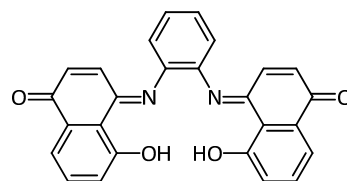
[Co^{II}(Gha)]



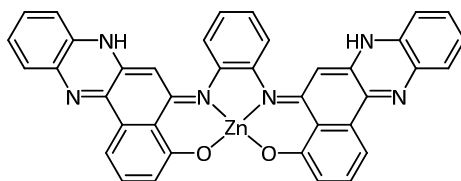
[Co^{II}(Acacen)]



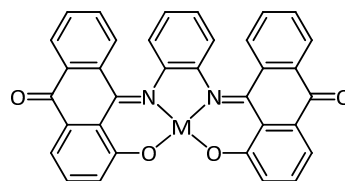
H₂(Anthraphen) *



H₂(Juglophen) *



[Zn^{II}(Dpjuglophen)] *



mit M = Ni, Co, Cu *

* Verbindung wurde erstmalig beschrieben.

9.4 Komplexe mit dreizähligen, dianionischen N₁O₂-Liganden

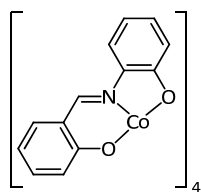
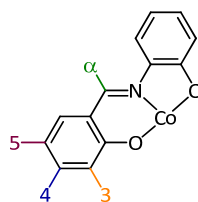
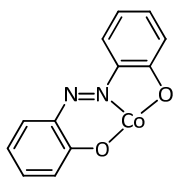
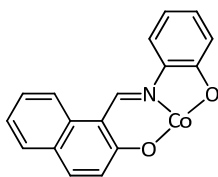
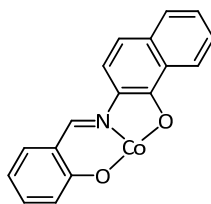
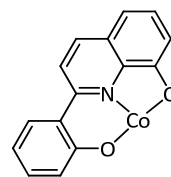
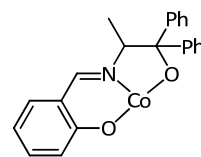
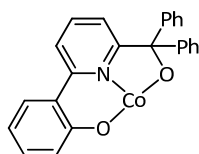
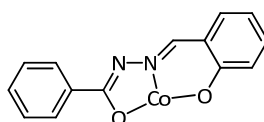
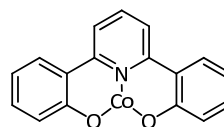
[Co^{II}(Sap)]Derivate von [Co^{II}(Sap)],
siehe Tabelle 9.5

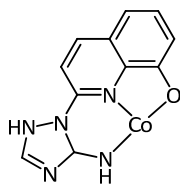
Tabelle 9.5: Eingesetzte Komplexe vom Sap-Typ.

Komplexbezeichnung	X	α	3	4	5
[Co ^{II} (Salp)] ₄	H	H	H	H	H
[Co ^{II} (5-Cl-Sap)] ₄	H	H	H	H	Cl
[Co ^{II} (α -Me-Sap)] ₄	H	Me	H	H	H
[Co ^{II} (α -Ph-Sap)] ₄	H	Ph	H	H	H

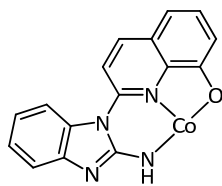
[Co^{II}(Abp)][Co^{II}(Nap)][Co^{II}(San)][Co^{II}(Phq)][Co^{II}(Sadp)][Co^{II}(Hdppp)][Co^{II}(Bbh)][Co^{II}(Bpp)]

9.5 Komplexe mit dreizähligen Liganden auf 8-Hydroxychinolin-Basis (Oligomere)

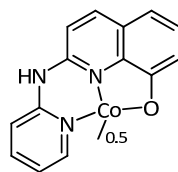
9. VERBINDUNGSVERZEICHNIS



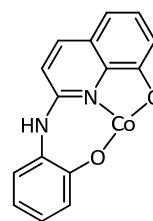
[Co^{II}(Atc)]



[Co^{II}(Abc)]

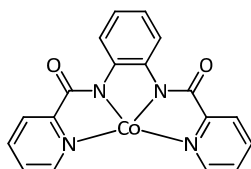


[Co^{II}(Paqa)]

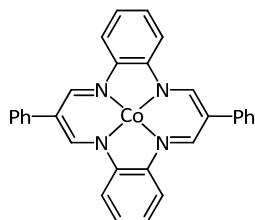


[Co^{II}(Hpac)]

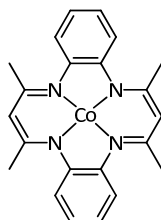
9.6 Komplexe mit vierzähligen N₄-Liganden



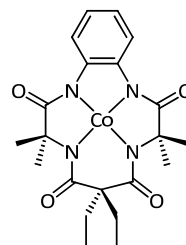
[Co^{II}(Bpb)]



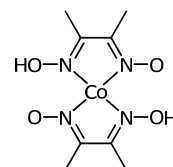
[Co^{II}(Dptaa)]



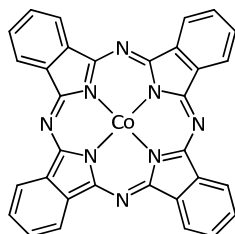
[Co^{II}(Tmtaa)]



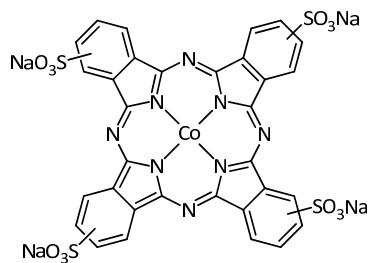
[Co^{III}(Btad*)]



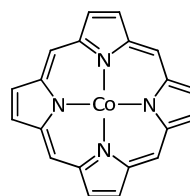
[Co^{II}(Dmg)₂]



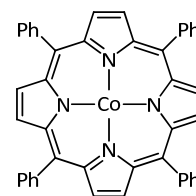
[Co^{II}(Pc)]



[Co^{II}(Pcs)]

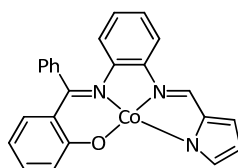


[Co^{II}(Por)]



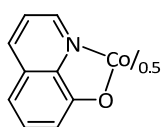
[Co^{II}(Por)]

9.7 Komplexe mit vierzähligen N₃O₁-Liganden

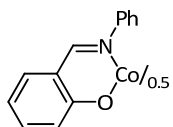


[Co^{II}(Bapcb)]

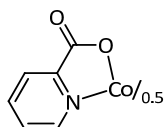
9.8 Komplexe mit monoanionischen bidentaten Liganden



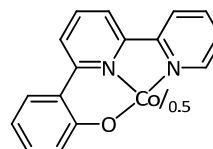
$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Hq})_2]$



$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salimin})]$



$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Pico})_2]$



$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Bp})_2]$